



TITLE:

マイクロ流路設計法とそれに基づく
高効率気相触媒反応操作、分離
操作に関する研究(Dissertation_全
文)

AUTHOR(S):

福田, 貴史

CITATION:

福田, 貴史. マイクロ流路設計法とそれに基づく高効率気相触媒反応操作、分離操作に関する研究. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18308>

RIGHT:

マイクロ流路設計法とそれに基づく高効率
気相触媒反応操作、分離操作に関する研究

2014 年

福田 貴史

目次

緒論	1
0.1 マイクロ化学	2
0.1.1 マイクロ流路の特徴	3
0.1.1.1 物理量変化	3
(a) 層流	4
(b) 大きな比表面積	6
(c) 微小容積	7
0.1.2 混合機構とマイクロミキサーの分類	9
0.1.2.1 層流混合と乱流混合	9
0.1.2.2 マイクロミキサー	10
(a) 連続界面形成(界面制御接触)	10
(b) Segmented 界面形成(界面制御接触)	12
(c) 分割再結合(強制接触)	13
(d) 対流渦(強制接触)	14
0.2 本研究の目的と内容	16
文献	17
第1章 マイクロ流路における衝突・屈曲形状を用いた混合高速化の検討	23
1.1 緒言	23
1.2 実験	23
1.2.1 評価用マイクロミキサー概要	24
1.2.2 混合性能の評価方法	25
1.2.3 可視化による流動状態観察の方法	26
1.2.4 流路内圧力損失計測による操作性の評価方法	26
1.2.5 実験手順	26
1.3 結果と考察	27
1.3.1 屈曲方向の影響	27
1.3.2 衝突角の影響	29
1.3.3 衝突部から屈曲部までの距離の影響	33
1.3.4 屈曲角の影響	35
1.3.5 高速混合に有効な流路形状の提案およびその混合性能評価	36
1.3.6 エネルギー散逸率を用いた混合性能の説明	38
1.4 結言	43
文献	43

第 2 章 マイクロ流路の伝熱特性，制御性を利用した等温反応操作のためのマイクロリアクター設計指針の検討	45
2.1 緒言.....	45
2.2 マイクロリアクター等温操作のためのモデル化とその設計指針.....	46
2.2.1 操作条件と伝熱特性との相関式の設定.....	47
2.2.2 伝熱速度と操作変数の関係を表すコンター図の作成.....	48
2.2.3 等温反応操作に必要な伝熱速度の計算.....	49
2.3 CFD シミュレーションの手法.....	50
2.3.1 相関式確認のための流動モデル.....	50
2.3.2 設計指針検証に用いる発熱反応系.....	51
2.3.3 設計指針検証に用いる吸熱反応系.....	55
2.4 結果と考察.....	57
2.4.1 ヌッセルト数相関式の確認.....	57
2.4.2 液相発熱反応系での設計指針検証.....	58
2.4.3 気相吸熱反応系での設計指針検証.....	60
2.4.4 提案法を通して得たマイクロ流路内現象の知見.....	62
2.5 結言.....	63
文献.....	64
 第 3 章 両壁面触媒装填プレート型リアクターにおけるメタン改質反応操作の検討	65
3.1 緒言.....	65
3.2 メタン改質反応の反応速度解析.....	65
3.2.1 実験方法.....	65
3.2.2 解析方法.....	66
3.3 CFD シミュレーションによる提案反応器でのメタン改質反応.....	69
3.3.1 提案反応器の概要とそのモデル化.....	69
3.3.2 シミュレーション手法.....	69
3.4 結果と考察.....	71
3.4.1 メタン改質反応の反応速度解析.....	71
3.4.2 CFD シミュレーションによる提案反応器でのメタン改質反応.....	74
3.5 結言.....	80
文献.....	80

第 4 章 プレート型マイクロメンブレンリアクター設計手法の提案と CO 変性反応による高純度水素製造の検討	81
4.1 緒言.....	81
4.2 プレート型マイクロメンブレンリアクターのモデル化.....	82
4.2.1 可逆一次反応系における設計方程式.....	83
4.2.2 CO 変性反応への応用.....	86
(a) 解析解が得られる簡易モデルでの表現.....	86
(b) CFD シミュレーションのための詳細モデルでの表現.....	87
4.3 高純度水素製造検証のためのシミュレーション条件.....	90
4.4 結果と考察.....	91
4.4.1 可逆一次反応系.....	91
4.4.2 CO 変性反応における簡易モデルの妥当性検討.....	93
4.4.3 プレート型マイクロメンブレンリアクターによる高純度水素製造の検討 ...	96
4.5 結言.....	98
文献.....	99
 第 5 章 気液スラグ流の物質移動速度を制御する操作パラメータの検討	101
5.1 緒言.....	101
5.2 気液スラグ流による化学吸収実験.....	102
5.2.1 実験装置.....	102
5.2.2 吸収実験.....	103
5.2.3 スラグサイズ.....	105
5.3 モデル.....	107
5.3.1 物質移動係数算出のためのスラグ吸収モデル.....	107
(a) モデル化の目的.....	107
(b) 仮定.....	107
(c) 物質移動モデル.....	108
(d) 流動モデル.....	110
(e) 実験結果への適用.....	111
5.3.2 CFD によるスラグ吸収モデル.....	112
(a) モデル化の目的.....	112
(b) 仮定.....	114
(c) シミュレーションと解析.....	114
5.4 結果と考察.....	116
5.4.1 無次元数を用いた実験式と補正.....	116
(a) 実験式導入の目的.....	116

目次

(b) 実験式の導入方法	117
(c) 実験式によるデータの評価	117
5.4.2 液膜流入流出モデルによる物質移動促進効果の検討	118
(a) 液相スラグ内部の速度分布・濃度分布	118
(b) 促進係数	120
(c) 促進係数によるデータ補正	122
5.5 結言	123
文献	124
総括	125
謝辞	129
本論文に関する著者の発表論文	131

緒論

20 世紀後半からの石油資源をベースに大量生産で発展してきた人類社会のエネルギー消費は増加の一步を辿り、世界の一次エネルギー消費は 1965 年の約 40 億石油換算トン (tonne of oil equivalent, TOE, $1 \text{ TOE} = 41.868 \times 10^8 \text{ J}$) から 2009 年の約 100 億 TOE へと年間 2.3% 増加している¹⁾。一方で世界人口は 1961 年から 2013 年まで 30 億人から 72 億人へと年間 1.0% 増加²⁾であり、これは現状科学技術の進歩によりエネルギー消費のあり方が低減されているとは言い難い。2050 年には新興国を中心に 100 億人程度まで増加するといわれており、今後ますます資源消費に拍車がかかると考えられる。

このような背景に身がおかれるなか実際、石油資源枯渇の顕在化、CO₂ 問題を初めとする地球規模の環境問題を引き起こし、持続的発展へのパラダイムシフトが模索されている。今後の化学産業は、この資源制約、環境制約の中での技術の展開を進めていく必要がある。しかし、現状のインフラを全てリセットすることは現実的に不可能であり、現状からどのようにシフトさせていくかを考えていく必要がある。その方向性として、これまでの資源無尽蔵を前提とした大規模生産によるスケールメリットの追求とそれに付随する安全、環境負荷などに関する諸問題への場当たりの対応を反省し、本質的に資源、エネルギー、地球環境の多次元問題に対応できる産業へと進展することが考えられる。その実現のためには例えば、エネルギー原単位の革新的低減技術、革新的本質安全設計とリスクマネジメント、非正常操作も含めた革新的操作技術を確立が求められる。そしてこれらの技術の革新には、熱移動、物質移動、反応制御の精密化、非平衡操作を任意に制御する技術などを根本的に考え直していくことが必要となる。特に資源の大半を国外に依存する我が国として、プロセス強化は率先して取り組み続けるべき課題である。

さて、生産プロセスの最適操作のための学問である化学工学は 19 世紀末欧米にて課程が設置され米国 MIT で単位操作とよばれる学問として初めて整理、体系化がなされ、1950 年代にプロセス制御、プロセスシステム工学が加わりほぼ化学工学の原型が完成したとされる³⁾。現在まで世界各地に波及し、1970 年代の石油危機を経てこの大量生産効率化に関する技術は理論、現場ともに成熟してきたといわれる。その後、生産設備のさらなる小型化を目指し 1980 年代からマイクロチャネルの特性が注目された。このマ

マイクロという言葉の定義については様々なものがあるが、例えばマイクロリアクターについては、マイクロ加工技術などを用いて製作された幅数 μm から数百 μm を中心とするマイクロ空間内の現象を利用した化学反応・物質生産のための装置、というのが一般的な定義といわれる⁴⁾。このマイクロチャネルを化学分野に応用したマイクロ化学は、合成分野におけるドイツの先行的な研究にはじまり、マイクロ化学プラント実現に向けた研究が活発になされ今なお黎明期である。このマイクロチャネルの特徴は、体積当たりの表面積や、移動現象の完結時間がそれぞれ流路スケールの 1 乗もしくは 2 乗に反比例するところにある。これらの特性によって界面の移動現象が活発になる、等温操作が容易になる、などの効果をうまく利用して、既存の大型流路では成し得ない短滞留時間、高収率を実現するという報告がこれまで盛んに提出されている⁵⁾。他方で、報告されるマイクロデバイスは当然マイクロ空間の特徴をとりいれたものであるが、その設計法の提示に至ることは少なく、マイクロ化学工学の学問的整理は取り組むべき課題である⁶⁾。

本章では、まず本論文で扱うマイクロ流路の特徴とその適用例について説明する。そしてそれらを背景として、最後に本研究の目的と内容を述べる。

0.1 マイクロ化学

マイクロ化学誕生までの歴史を遡ると、およそ 1 世紀前の 1895 年には Behrens によって最初のマイクロ化学に関する書籍が刊行され⁷⁾、1923 年に数 mg 程度の有機化合物元素の微量分析手法開発によってノーベル化学賞を受けた Pregl の研究はマイクロ化学分析の分野に分類される⁸⁾。本稿で扱うマイクロ空間が積極的に利用されるのは半導体分野における微細加工技術の深化による。実際にデバイスとして報告されるのは 1970 年前後からで集積化ガスクロマトグラフ (スタンフォード大, 1975 年), マイクロポンプ (L. J. Thomas, 1975 年), 圧力センサ (ミシガン大, 1979 年)などで, Micro-TAS (Micro-Total Analysis Systems: μ -TAS)⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾の概念が 1990 年ころに認知されたと。バイオ系などで分析装置として使われるようになり、続いて主に欧州で化学プロセスへの応用が活発となった。これに次いで米国でもマイクロ化学の研究が進められ、ヨーロッパと北米で研究が先行する形となった⁴⁾。マイクロ化学の国際学会 IMRET が 1997 年にドイツで開催され、以後 IMRET11 が日本で開かれるまで独米交互の開催であり、2014 年にはハンガリーにて IMRET13 が開かれ成果発表の場が用意されている。文献数に注目すると、Scopus Database に登録されるもので全分野において、ここ 3 年は年間あたり約 500000 報の報告があり、このうち Chemical Engineering 分野に属するものは約 17000 報である。Chemical Engineering 分野において“micro”のワードを含む文献数集積化ガスクロマトグラフはここで 10 年で約 400 報から 2013 年の約 2000 報に増加し、全分野において“micro channel”で検索される文献数は 2013 年で約 3000 報と近年の報告数からマイ

クロススケールは活発に研究される分野だと判断できる。国別で見ると中国，米国が同程度で半数弱を占め次いで英国，その他独，仏，加，印，日，伊と同程度であり，以上の国で 75%ほどを占める。これは全分野の国別文献数の傾向とだいたい一致する。これらの報告のなかにはマイクロ流路を用いた合成実験の研究報告にとどまらず，積極的に化学プロセスに応用することを目的としているものも含まれる⁵⁾。

0.1.1 マイクロ流路の特徴

ここでは，空間スケールを縮小する際，マイクロ空間において流体が発現する特徴を説明する。また各特徴を活かした化学プロセスとしての適用例を紹介する。

0.1.1.1 物理量変化

マイクロ空間では，マクロスケールからマイクロスケールにスケールダウンすることで流体を支配する力や移動現象のバランスが変わる。表 0.1 に空間サイズと流体の輸送特性のオーダーの変化および特性時間スケールのサイズ依存性を示す¹²⁾。メートルのオーダーを 1 としたときの各物性値のサイズ減少に伴う相対的な大きさの変化を比較すると，マイクロ流路では粘性力，界面張力，伝導伝熱，拡散が支配的になることがわかる。また特性時間をスケールで比較すると，滞留時間が一定であるのに対して，熱交換，拡散時間が 2 乗のオーダーで短くなることがわかる。この移動現象に関わる特性時間の傾向について 1 次元の表現で次式のようなになる¹³⁾。

表 0.1a スケールダウンによる物理量スケールの変化¹²⁾

		ナノ	マイクロ	ミリ	メートル
長さ	(L)	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1
表面積	(L^2)	10^{-18}	10^{-12}	10^{-6}	1
体積	(L^3)	10^{-27}	10^{-18}	10^{-9}	1
比表面積	(L^{-1})	10^9	10^6	10^3	1
粘性力/慣性力	($\propto L^{-2}$)	10^{18}	10^{12}	10^6	1
圧力/慣性力	($\propto L^{-2}$)	10^{18}	10^{12}	10^6	1
重力/慣性力	($\propto L^{-1}$)	10^9	10^6	10^3	1
界面張力/慣性力	($\propto L^{-3}$)	10^{27}	10^{18}	10^9	1
伝導/対流	($\propto L^{-2}$)	10^{18}	10^{12}	10^6	1
拡散/対流	($\propto L^{-2}$)	10^{18}	10^{12}	10^6	1

表 0.1b スケールダウンによる特性時間スケールの変化¹²⁾

流路サイズ依存性	滞留 時間	熱交換 時間	拡散 時間	反応時間 (均相 1 次)	反応時間 (異相 1 次, 反応律速)	反応時間 (異相 1 次, 拡散律速)
					L^{-1}	L^{-2}
不変	不変	L^{-2}	L^{-2}	不変	L^{-1}	L^{-2}

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) = \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x \phi) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial}{\partial x} \phi\right) \quad (0.1)$$

$$(\Leftrightarrow \partial/(\partial t)(\rho\phi) = \text{div}(\rho v\phi) + \text{div}(\Gamma \text{grad}\phi))$$

右辺第一項は対流項である。右辺第二項は相似性の成り立つ移動項で、係数と推進力の積である。ここで Γ は交換係数とよばれ、運動量輸送なら粘度、物質輸送なら拡散係数、エネルギー輸送なら熱伝導度に相当する。また ϕ は輸送の対象となる従属変数で、同様に速度、濃度、温度に相当する。この相似性とは別に、一般的なマイクロスケールの流動では粘性力支配となり層流とよばれる流動状態をとる。

このようなマイクロスケールで強く発現する物理量をうまく利用して、マクロスケールでは成し得なかった操作を追求することがマイクロ化学における研究目的といえる。

マイクロ流路で有利な現象は上記に示しただけでいくつもあり、それらが相乗的に関わるが多いため、適用例を諸特徴ごとに厳密に区別して説明することは難しい。よって、次項では上記マイクロ空間の特徴のうち、基本的な層流、高比表面積、微小容積のそれぞれの適用例を説明する。また、各特徴から期待できる効果を表 0.2 に示す。

表 0.2 マイクロ空間の特徴とその特徴から期待できる効果

マイクロ空間の特徴		期待できる効果
(a)	層流	1)混合，熱移動，反応の精密制御
(b)	大きな比表面積	1)移動現象の高速化
(c)	微小容積	1)装置，操作系の縮小 2)微少量処理

(a) 層流

マイクロ空間内の流体が流動する場合、その流れは層流となることが多い。これは流れの状態を表す指標のレイノルズ数 Re は(慣性力)/(粘性力)を表しており、流れ場の代表長さ $L[\text{m}]$ 、線速 $v[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、そして流体の物性値である動粘性係数 $\nu [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ により $Re =$

$L \cdot V^{-1} \cdot \nu^{-1}$ で表せられるが、マイクロ空間ではその代表長さがマイクロメートルオーダーと小さいため Re も小さくなり、つまりその流体の粘性力が慣性力よりも相対的に大きくなるためである。

空間スケールを問わず、層流状態で一般にいえることは粘性力支配による流れの秩序性である。マクロ空間においてはカオス的な乱れ(乱流)が容易に起こるが、マイクロ空間ではたとえ外力を与えても、粘性力によりその乱れは抑制され精緻な流れとなる。ここでの精緻に関して説明すると、例えば円管内での流れの場合、流れの垂直方向では、壁面からの粘性抵抗の影響により速度分布が発生し、発達した層流流れではハーゲン-ポアズイユ速度分布という放物線を描く分布となる。この精緻な流れによって、意図した流動の方向に対して逆流や循環の少ない一方向の流れが実現できる。

一方、マイクロ空間における支配的な物理量に界面張力があることはすでに紹介した。これは混相流の場合においてマイクロ空間を形成する固体壁面への付着性が高まるとのことである。この付着性と、層流に起因する精緻な流れとを複合することで混相流における流動状態が多様になる。詳細は後述の 0.1.2.2(b)で紹介する。

さて、このような層流における流動現象の特徴を積極的に活用した場合、期待できる効果は、混合、熱移動そしてそれらを伴う反応が精密に制御できるという点である。これまで多く用いられてきたマクロ空間では乱流を制御することが難しかったが、マイクロ空間では、分子拡散、熱伝導、表面張力などの物理定数支配の条件下で流動を制御できるため、混合、熱移動そして反応を精密に制御できる。ここでは、この制御性により機能発現が行われた研究事例を紹介する。

はじめに、層流速度分布の利用に関しては、分離・分級操作の研究が挙げられる。Takagi らは、2つの入口と合流部以降に複数の出口に分岐する構造のマイクロ流路を製作した。これにより、一方の入口からサイズ分布のある微粒子が懸濁した溶液を、もう一方の入口から微粒子を含まない押し付け液を流すことで、微粒子は片方の壁面に向けて押し付けられつつサイズに応じて分布をもって流れていき、複数の分岐出口流路で分級できる¹⁴⁾。Yamada らは、この原理を応用して微粒子の分級と濃縮を同時に行うマイクロ分級器を開発している¹⁵⁾。そして、表面張力の利用に関しては、Segmented flow による微小液滴内の混合操作の研究が挙げられる¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。Segmented flow は、軸方向に気液、液液の二相のスラグを規則的に交互に流す方法で、流路壁面と2種類の流体のなす界面張力が流れに大きく影響するためにマイクロ空間では容易に形成が可能となる。この流れにより形成された微小液滴が混合操作を行うマイクロ空間となるが、その中の流体は軸方向に分散することが抑えられるために滞留時間分布を制御でき、また液滴内に生じる循環流によって、迅速な混合も可能となる。この流れを用いて、晶析¹⁹⁾、微粒子の合成²⁰⁾²¹⁾、アゾ染料の合成²²⁾が行われている。

また、層流下では、混合は主に分子拡散によって進む。混合時間は拡散距離の2乗に比例するため、流路サイズが小さいマイクロ流路では、拡散支配の混合でも迅速な混合

になりうる。後の混合形態の分類の項でも紹介するが、流体セグメントを用いた混合操作は拡散支配の混合を迅速にするための方法である²³⁾。

さらに、流れが層流であれば、装置内の流れや反応の現象のモデル化が容易になるため、数値計算が精度よく行いやすくなる。そして、そのモデルを解析にとりいれ、実験データから反応速度の情報を抽出することも正確に行える²⁴⁾。

このほか、マイクロ流路内の物理量の測定における特有の問題のひとつとして検出器の設置の仕方がある。既存のマクロ空間と区別されるマイクロ空間の特徴のひとつは本項で扱う整った流れにあるが、空間内での直接測定では検出器設置による流れの乱れが無視できなくなり、測定結果は正確に目的のマイクロ空間の特徴を反映したものではなくなる。この解決案として流体に非接触な光学機器による測定²⁵⁾、圧力損失などの実験データを用いたオンラインでの間接的な状態の推定²⁶⁾、モデルの数値解析からの推測などがあげられる。マイクロ流路のモデル化による数値解析としては、数値流体力学 (Computational Fluid Dynamics, CFD) シミュレーションを用いた、内部の流れや反応の現象に関する解析が多数行われている。

(b) 大きな比表面積

比表面積とは、単位体積あたりの表面積のことで、流れ場の代表長さを L とすると比表面積の次元は $(L^2/L^3) = L^{-1}$ となる。つまり、代表長さがマイクロメートルオーダーというような小さいマイクロ空間ほど、比表面積が大きくなるということがわかる。

これらの特徴から期待できる効果は、迅速な混合や反応、そして高速な熱移動、つまり急加熱・冷却である。これらの効果の本質は界面を介した体積あたりの移動現象にあり、その移動速度は(比表面積)×(交換係数)×(推進力)で表現されることから理解できる。つまり、混合操作においては、分子レベルの微視的な混合(ミクロ混合)まで着目すれば、混合する複数の流体の接触面積が大きいほど混合の最終形態である分子拡散が迅速に進行するためであり、また、反応操作においては、液液、気液、固液などの形態があるが、基本的に反応物質との接触面積が大きいほど迅速に反応が進行するためである。このほか、このような接触面積の増加は、マイクロ空間を形成する固体壁面とその空間を流れる流体との関係においても同様のことがいえ、高速な熱移動も可能となる。この理由として、一般に熱移動は、熱伝導、対流伝熱、放射伝熱の3機構によっておこなわれるが、通常の化学処理がなされる温度領域では熱伝導と対流伝熱が主な熱移動機構であり、これらは流体が接触する伝熱面積に比例するからである。さらにこの高速な熱移動によって、物理定数の急激な変化による混合の精密な制御や反応の制御も可能となる。ここでは、大きな比表面積の特徴に起因した迅速な混合や反応、高速な熱移動により機能発現が行われた研究事例を紹介する。

まず、物質移動の高速化の例として、抽出操作の研究が挙げられる。マイクロ空間を用いた抽出操作は、気液または液液の2相以上の流体を精緻接触させて溶媒を混ぜること無く目的の抽出物を移動させる操作となる。例えば、水相にジアゾニウム塩、油相にフェノール類を溶解させておき、フェノール類が水相側に移動してくることでジアゾカップリング反応を起こし、目的生成物をそのままさらに油相に抽出するという、反応と抽出の操作を一段で行う、より効率的な操作が可能な反応系を扱った研究がある²⁷⁾。このほか、比表面積の増加は、電気浸透流を用いた、圧力駆動によらない送液も可能にする²⁸⁾。電気浸透流では壁付近以外は速度分布が平坦になる特徴がある。さらに、電気浸透流による送液を用いた反応としては、文献²⁹⁾³⁰⁾に数多く紹介されており、ニトロ化、ジアゾカップリング反応、Wittig 反応、ペプチド合成などが挙げられている。

熱移動の迅速化の効果により、高発熱反応のヒートスポットの抑制や迅速な昇温による低温域で選択性の高い反応の回避などが可能となる。マイクロリアクターを用いることで温度制御が可能となった反応系としては、有機化合物への単体フッ素 F_2 による直接フッ素化置換反応³¹⁾、アンモニアの部分酸化³²⁾、炭水化物の水素化・脱水素化³³⁾などが挙げられる。この迅速な温度制御によって主反応に有利な反応場を安定に与え収率を飛躍的に向上させた例に超臨界水有機合成プロセスをはじめとした高温高压のマイクロ反応場技術がある³⁴⁾。超臨界流体は温度・圧力を変化させることにより密度を気体から液体相当まで大きく連続的に変えることができ、それに応じて輸送物性や溶媒物性が変化するとされる³⁵⁾³⁶⁾。特に、臨界点(374°C, 22MPa)を超えた水である超臨界水の誘電率は有機溶媒並であり、またイオン積は 10^{-10} 程度まで高くすることが可能でイオン反応の反応場としても期待できる。

このほか、マイクロ流路内での数ミリ秒オーダーでの混合、熱、物質移動を有効に利用した、素反応の温度、滞留時間を各々独立に制御できるマイクロリアクターの開発もなされている³⁷⁾。この反応器は混合部、反応部がパイプレスで連結できるようになっており、有機合成反応の素反応機構に従って順次パーツを組み上げていくことが可能で、直径 10 cm、長さ 20 cm 程度の大きさで 100 ton/year の生産能力を有するとされる。

(c) 微小容積

代表長さがマイクロメートルオーダーのマイクロ空間では、その容積はピコリットルからマイクロリットルのオーダーとなることが多く、従来のマクロ空間のミリリットルからキロリットルのオーダーと比較して非常に微量である。このような微小容積の特徴から期待できる効果は、装置やシステムが小型化できること、そして微量試料対応が可能なことである。反応器は省スペースかつ移動可能となり、on-demand/on-site 生産（必要な物を使用する場所で必要な分量だけ生産すること）が可能となる。オンサイト利用

で注目を集めているものの一つとして、携帯電話、ノートパソコン、自動車などの移動用バッテリーに搭載するための燃料電池がある。この実用化を目的に、メタノールなどの燃料の小型改質器に関する研究が行われている³⁸⁾³⁹⁾。また、ドイツでは、原料供給部、反応器、温度・圧力センサ、分析装置が一体化したシステム (CYTOS34, FAMOS35) が開発されている。

また、マクロスケールのプロセス実用化で問題になることだが、量産化のために研究開発段階で用いた装置を単に相似形状でスケールアップするだけでは研究開発段階で得られた製品が実際の製造装置において再現できないということがしばしば発生する。これも上記に述べた次元の差異に関連し、スケールアップされた製造装置内での物理的挙動は、研究開発段階での実験装置内のそれと異なっているためである。一方で、マイクロ化学プロセスではコンパクトな設備が前提で開発がなされ、従来の生産プロセスのような実験室スケール・ベンチスケール・実生産スケールの順序でのスケールアップの手順を踏まずに、研究段階で使用した装置をそのまま実生産に持ち込むことになるので、実用化までの余分な費用と時間を減らし、製品の早期市場導入が可能という有利性をもつ。

微量試料対応が可能ということに関しては、マイクロ空間内に微小な流路を多数並列することで反応経路探索⁴⁰⁾⁴¹⁾や触媒のスクリーニング⁴²⁾⁴⁵⁾が素早くできる。これに関しては創薬スクリーニング⁴⁶⁾⁴⁸⁾、そして DNA や血液などのバイオ分析⁴⁹⁾⁵⁰⁾の分野でも研究が行われている。流路を並列化した場合、各流路に均等に分配することが重要となるため、マイクロ流路の形状最適化に関する研究もある⁵¹⁾⁵²⁾。また、ごく少量からの合成が可能となるため、試薬の使用量が少なくなり、廃棄物が減り、実験の危険性が小さくなるという利点もある。

マイクロ空間の反応場としての可能性について触れると、マイクロ波⁵³⁾、光、電場、音波⁵⁴⁾などの外部エネルギー、高温高压状態、あるいは反応媒体などが提供する反応場と、マイクロ流路・ナノ空孔など微小空間に起因する反応場との融合というものがあり、それらの要素を微小容積内に重畳することで新たな反応場を得ることが期待されている。

安全操作の観点から述べると、微小流路に由来するマイクロ空間の特徴として、着火しても火炎が伝播しないことがあげられる。さらに除熱速度も大きいので、マクロでは操作困難であった爆発性物質の反応を過酷な条件で安全に操作できる。研究例としては、高温でのニトロ化反応の安全操作⁵⁵⁾、60%過酢酸を 80-100℃で操作するビタミン K₃ の製造⁵⁶⁾がある。これまでフェールセーフやプロセス制御によって安全操作を確保してきたがマイクロ流路そのものが本質的に安全な空間となる。このほか、スタートアップ、シャットダウンが数十分レベルで可能なことも注目すべきである⁵⁷⁾。

0.1.2 混合機構とマイクロミキサーの分類

さて、マイクロ混合はマイクロ化学プロセッシングで最も活用されている機能であり、マイクロ流路の特徴に注目した研究は反応系に多く、これまでに多くの種類のミキサーが開発されてきた。その特徴から考えて混合制御に多くの効果が期待できる⁵⁾⁵⁸⁾。なぜなら、マイクロリアクターでの反応を支配する物理的因子は、主に濃度（分布）、温度（分布）そして実質的な反応時間を示す反応場での滞留時間（分布）であり、これらは全て反応場における混合状態に大きく影響されるためである。ここではまず、混合することについて確認し、混合が大きく影響する反応系について概観する。次に、本研究で検討しようとしている流動・拡散・反応の関係を検討している既往の研究事例について調査し、マイクロリアクターを化学産業に利用できる技術として確立するために、今後必要な研究内容を整理する。

0.1.2.1 層流混合と乱流混合

ここでは、層流混合と乱流混合を比較しながら混合について説明する。混合とは、2種類以上の成分が分子レベルである空間に均一に存在する状態（以下、完全混合状態）にする操作である。完全混合状態になるまでの混合操作においては、分子拡散と対流渦拡散の二つの基本的な物質移動過程がある。理想的な層流でみられる混合の過程は前者の分子拡散であり、流れそのものでは各成分の流体塊の分割が起こらず、流路形状や外部からかかるせん断による流体変形で決まるサイズの流体塊間の分子拡散によって混合が進む。この分子拡散による混合時間は、Fickの法則によりその混合距離 L [m] の2乗に比例し、分子拡散係数 D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] に反比例する。対流渦拡散および分子拡散のどちらの過程においても、各成分の流体塊間の単位体積あたり接触面積を短時間で増加させる操作が混合のポイントとなる。また、層流の精緻な流れにより流体塊サイズをそろえることが可能で、対象とする空間全体で均等に混合を進めることができる。

これとは別に、二流体衝突など、流体塊を積極的に発生させ自発的な再配置を経る混合形式の場合、対流渦拡散という混合機構がはたらく。これは乱流にみられる混合過程である。主に流れ場の形状や外部からの力によって、各成分を構成する流体塊同士が分割、せん断・圧縮による変形そして置換されて大小の様々な渦の生成と拡散（消散）が繰り返され流体塊がランダムなサイズに分割される、その流れ場の状態で存在できる最小渦スケールであるコルモゴロフ渦スケールに至る過程とされる。このコルモゴロフ渦スケールは、流れ場に加えた単位時間あたり単位質量あたり平均エネルギー供給率 ε [$\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$] と流体の動粘性係数 ν [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] に依存する。分子拡散は、分子の熱運動に起因する自発的な過程である。対流渦拡散によりコルモゴロフ長になった渦は熱として散逸し、つまり分子拡散により完全混合状態に至るので、分子拡散は混合操作の最終物質移

動過程である。ただし、流れそのものによって大幅に流体塊が小さくなり、その結果混合が促進されるところは層流下での混合と異なる。乱流下での流体の分割は不規則なため、分子拡散距離は不均一になり、混合も空間全体で均一には進まない。

0.1.2.2 マイクロミキサー

マイクロミキサーを表 0.3 のように混合形態から分類する。混合形態としては、混合される流体がどのように接触するかという観点から考えて、界面制御接触と強制接触の 2 つに大別される。界面制御接触は、静的に流体同士を接触させ分子拡散を主として混合を行うものであり、分子拡散というシンプルな現象のもとに精緻混合を狙いとしている。一方、強制接触は、流路形状の工夫や外力付与などにより強制的に流体同士の接触を促進させ混合を行うものであり、これらの強制的な操作による接触面積の増加に起因する分子拡散の促進により迅速混合を狙うものである。これらの混合形態を実現する方法として様々な方法があるが、ここでは、界面制御接触として連続界面形成とセグメンテッド界面形成に、そして強制接触として分割再結合と対流渦利用にそれぞれ着目して、マイクロミキサーを概観した。

表 0.3 マイクロミキサーの混合形態からの分類⁵⁹⁾

Mixing pattern	目的	手法
界面制御接触	精密混合	連続界面形成
		Segmented 界面形成
強制接触	高速混合	分割再結合
		対流渦

(a) 連続界面形成(界面制御接触)

この方法は、マイクロミキサーにおける原理的な混合方法であり、流れの乱れが生じないような流動条件において層を成すように静的に接触させて、その流れに沿った界面における分子拡散により完全混合状態にする方法である。この連続界面形成による混合を行う基本的なマイクロミキサーとしては、図 0.1 に示すような Y 字路や T 字路タイプが挙げられる。第 1 章で混合性能を評価したマイクロミキサーはこのタイプとなる。

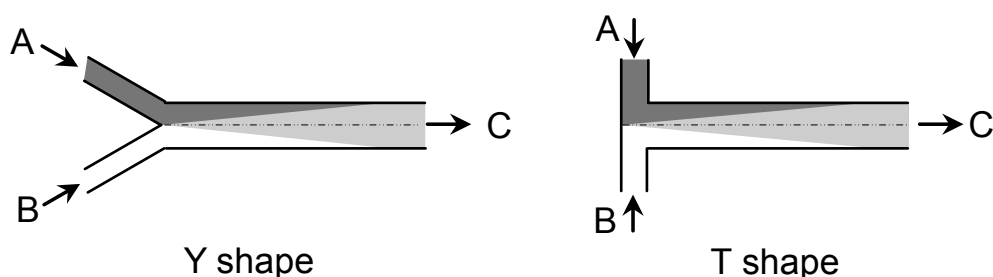


図 0.1 Y 字路および T 字路タイプのマイクロミキサー

また，この混合方法においてより迅速に混合を行う目的のマイクロミキサーとして，マルチラミネーションタイプが挙げられる．これは，図 0.2 に示すように，反応流体を複数の薄層状の流体セグメント⁶⁰⁾に分割してから，この流体セグメント同士を交互に配列させて接触させることで分子拡散距離を短くして混合を促進する．このタイプのマイクロミキサーでは，製作コストを考慮に入れた微細加工方法の選定の関係から，実際には反応流体を分割するための構造により合流部での総流路幅が大きくなる場合が多々ある．この対応として合流後の流路幅を絞って縮流を行うことで，結果的に更に拡散距離を短くして混合性能を向上させる．具体的には，Interdigital micromixer⁶¹⁾，Interdigital micromixer より分割された流体セグメント数を増やし急激に縮流することで混合効率を高めた SuperFocus micromixer⁶²⁾，そして星型に流体セグメントを配置して合流させた後に縮流させる Star Laminator micromixer⁶³⁾などが開発されている．Aoki らはこの分子拡散距離に相当する規則的に配列した流体のセグメントサイズを混合性能の指標に設定し，流路形状の異なるミキサーに対してマルチラミネーションタイプの混合性能に置き換えることで，定量的なマイクロミキサーの設計法を示した⁶⁴⁾．すなわち，混合の最終過程が分子拡散であることから，できるだけ短時間に数 μm レベルの小さなセグメントサイズにできれば，数十ミリ秒内に完全混合できることに基づいている．本研究第 1 章での混合性能の解析もこの考え方に基づいて，より早く小さなセグメントを生成するための機能流路について検討する．

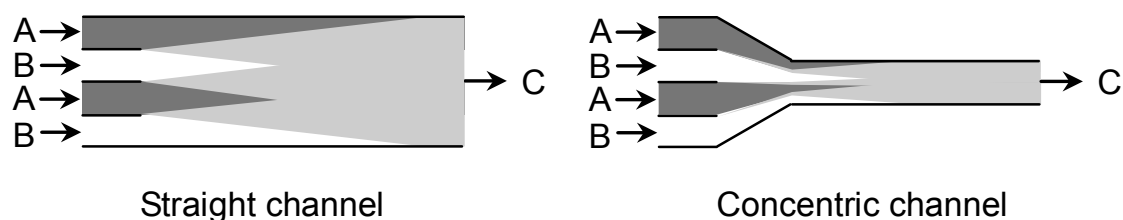


図 0.2 マルチラミネーションタイプのマイクロミキサー

(b) Segmented 界面形成(界面制御接触)

この方法は、0.1.1(a)でもふれたように、マイクロ空間では表面張力の影響が慣性力よりも相対的に大きくなることを利用してマイクロ流路内の流れ方向に気液、液液の二相のスラグを規則的に交互に流す **Segmented flow** により、不連続でありながら安定した気液、液液の界面を形成する方法である。この混合方法の流れを図 0.3 に示す。

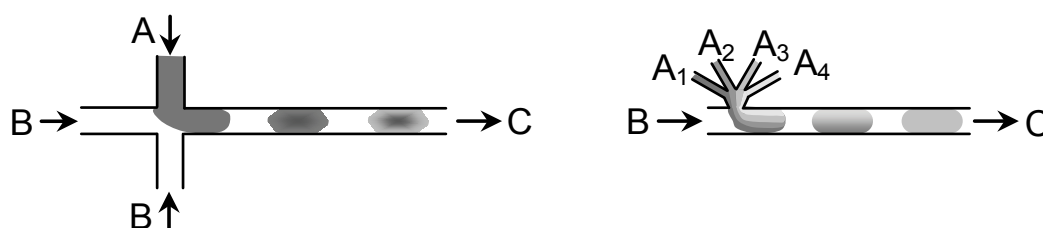


図 0.3 Segmented flow タイプのマイクロリアクター

図 0.3 左図は、3 つの流体導入口が合流し 1 つのマイクロ流路につながるマイクロリアクターで、その 3 つの流体導入口のうち 1 つから流体 A を導入し、他の 2 つから流体 A とは不溶の流体 B を適切な流量で導入すると **Segmented flow** が形成される。例えば、流体 A としてフェノールレッド pH 指示薬を添加した KOH 水溶液、流体 B として酢酸を添加したケロシンを用いると、流体 B 内の酢酸が二相界面を通じて分子拡散により流体 A 内に移動し、KOH と反応して pH 変化が起こることが観察されている¹⁶⁾。一方、図 0.3 右図は、4 つの流体導入口が合流した後、メインのマイクロ流路につながっているマイクロリアクターで、その 4 つの流体導入口からそれぞれ A1-A4 の 4 つの流体を導入し、メインのマイクロ流路の液導入口から A1-A4 のそれぞれに不溶な流体 B を適切な流量で導入すると **Segmented flow** が形成できる。そしてこの **Segmented flow** により、A1-A4 の 4 つの流体が一定比率の体積で閉じ込められたマイクロ空間の液滴混合場が形成される。この場合、その中の流体は軸方向に分散することが抑えられるために滞留時間分布を制御でき、また液滴内に生じる循環流によって、迅速な混合も可能となる。例えば、A1~A4 の 4 つの流体として PEG, buffer, Protein, NaCl を溶かした各水溶液を導入し、流体 B としてその 4 つの流体と不溶な Oil を流してナノリットルオーダーの容積の液滴を形成して、Protein 結晶化条件のスクリーニングを行った研究がなされている¹⁷⁾。

なお、この規則的で交互な流れの **Segmented flow** は図 0.1 で示した Y 字路、T 字路タイプのミキサーにおいても形成される。本研究第 5 章におけるスラグ流を用いた吸収実

験では合流部にユニオン・ティーを用い T 字路タイプの流路としている。液液、気液両者においてこの **Segmented flow** はみられるが、例えば気液の場合だと両者の線速が同程度で **Segmented flow** となり、二流体の流量のバランスで気泡流れや円環流れ、その他不規則な流れとなるなど操作条件によって各流動状態の領域を示すことができる⁶⁵⁾。このとき流動は主に慣性力、粘性力、界面張力の 3 つに支配され、それらを要素とする無次元数のレイノルズ数、キャピラリー数、ウェーバー数で混相流マップを表現する解析例がある⁶⁶⁾。また、この機構を利用して微小な気泡あるいは液滴を正確にとりだすマイクロバブルあるいはエマルジョンの形成も試みられる⁶⁷⁾⁶⁸⁾。**Segmented flow** において、壁面からのせん断力によって内部に循環流が生まれるためそのひとつひとつの相が混合性能に優れた小さなバッチ容器ととらえることもできる。この性質に注目しガス吸収、抽出、平衡制約に縛られない反応など、マイクロ空間の特徴に由来する好結果の研究報告が多数寄せられる⁶⁹⁾⁷⁰⁾。一方、この場合、現象の解析に考慮するパラメータが多く(吸収時間)/(反応時間)、(滞留時間)/(拡散時間)、(滞留時間)/(反応時間)、物質移動性能、物質移動に伴う物性値などをあげると、それぞれ八田数、フーリエ数、ダムケラー数、シャーウッド数、シュミット数など、考慮すべき無次元数だけでも数が増え、今のところそれらのパラメータと混相流の流動状態あるいは物質移動性能との一般的な関係を示す研究事例はほとんどない。

(c) 分割再結合(強制接触)

この方法は、本小節の冒頭でも述べたように、迅速な混合を狙いとして流路形状の工夫により強制的に混合を促進させる方法である。具体的には、混合する流体を分割した後結合(接触)させながら並べ直し、その結合した流体を再び分割して再結合(接触)させて並べ直すことを繰り返す、つまり流体がマイクロ流路を流れていく過程で流体を切り刻んでいくというようなイメージの操作により流体同士の接触面積を増やして分子拡散による混合を促進する⁷¹⁾⁷²⁾。このマイクロミキサーの特徴は、分割と再結合をさせる構造が流体の流れ方向に繰り返し施されていることで、その操作を行う代表的構造を図 0.4 に示す。この方式は、マクロプロセスでも頻繁に利用されているスタティックミキサーと同じ考え方のもので、流路を数十 μm と小さくすることでより迅速に混合を達成しようとするものである。また、マイクロ流路では輸送困難な高粘度流体の低圧損での効率的な混合、エマルジョン製造などに利用する目的で開発されている。

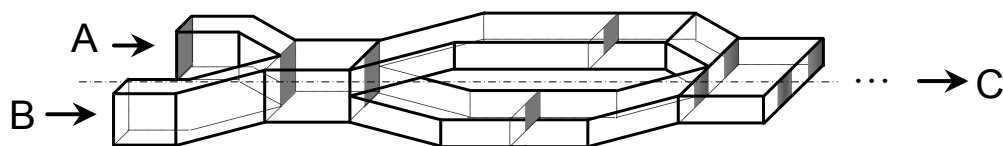


図 0.4 分割再結合タイプのマイクロミキサー

分割再結合の混合方法のマイクロミキサーは、図 0.4 に示した基本的な考え方を基にして様々なタイプが開発されている。Panić ら⁷³⁾は、分割再結合の混合方法の Accoris GmbH 製 G 型マイクロ流路を有する accoMix micromixer や IMM GmbH 製 caterpillar micromixer など 5 種の特徴的な市販のミキサーについて Villiermaux/Dushman 反応を用いてその混合性能の評価をおこなっている。また、Mae ら⁷⁴⁾は、混合する流体をあらかじめ複数に分割した後に 11 段の分割再結合を繰り返しながら 1 つの出口に集合するタイプの YM-1 および YM-2 というマイクロミキサーを開発し、水/油 二相系の乳化を試みて混合性能の評価を行っている。

(d) 対流渦(強制接触)

この方法は、流路形状の工夫や流体を流すための圧力以外の外力の付与により、マイクロ空間内では起こりにくい対流を強制的に発生させ、流体の接触面積を増加させることにより分子拡散を促進して迅速な混合を行うものである。その対流を発生させる手法は数多くあり、大別すると流路形状に起因する流体の運動エネルギーによるものと外部からのエネルギーによるものに分かれる。

流体の運動エネルギーにより対流を発生させるマイクロリアクターとしては、まず流体を衝突させるものが考えられる。本研究第 1 章に関連する流体を衝突させるタイプのマイクロリアクターとしては、0.1.2.2(a)図 0.1 に示す T 字路タイプがもっともシンプルな構造となる。Engler ら⁷⁵⁾は、T 字路形状のマイクロ流路内の流れと混合状態を CFD シミュレーションと実験から解析し、レイノルズ数 Re によって 3 つの領域に分かれることを示している。それによると、解析に用いられた T 字路形状のうち代表的な寸法(入口流路幅 300 μm , 合流後混合流路幅 600 μm , 深さ 300 μm)のマイクロ流路においては、 Re が 50 以下の領域 (Stratified Flow) では対流を発生させることなく層を成して流れ、その接触界面における分子拡散で混合が進む。そして、 Re が 50 から 150 の領域 (Vortex Flow) では、合流部で対流渦が発生しはじめ、さらに Re が 150 以上の領域 (Engulfment Flow) では、合流部で盛んに対流渦が発生し、混合性能が急激に向上するとしている。

このほか、ジグザグ⁷⁶⁾や湾曲した形状の流路⁷⁷⁾、マイクロ流路壁面の凹凸を施した

もの⁷⁸⁾⁷⁹⁾、そしてマイクロ流路を屈曲や湾曲させたもの⁸⁰⁾など、流路形状によって対流を強制的に起こして混合を促進するマイクロミキサーがある。この対流によって流体変形が起こることで、成分間の拡散距離が短くなり混合が速くなる。これらの混合原理を用いたマイクロミキサーの研究から、マイクロミキサーにおいては流路の形状が混合・反応の制御に利用できることを示唆している⁸¹⁾。本研究第1章で検証した流路屈曲による混合はこの原理によるものと考えられる。

これまでの三つの原理のマイクロミキサーでは、流れを生じさせるための圧力駆動以外のエネルギーを用いずに混合を行うものであった。一方で、マイクロミキサーのなかには、圧力以外の外力を利用して混合を促進するものもある。このようなミキサーの混合原理としては、電場⁸²⁾⁸³⁾、磁場⁸⁴⁾⁸⁵⁾、超音波⁸⁶⁾⁸⁷⁾・非定常フィード⁸⁸⁾⁹¹⁾などが挙げられる。一つ目の原理では、2流体を流路に供給したところに電場をかけると、その流体の界面を横断する方向の流れが生じて混合性能が向上する。二つ目の磁場を印加する方法では、磁性をもつ成分が磁場によって動かされることで混合が促進される。超音波を利用しているミキサーでは、気泡を発生させて、そこに超音波を当てて気泡を振動させて混合を促進するものがある⁸⁶⁾。非定常フィードを用いたものでは、一方の流体を主流として定常に流しておき、もう一方の流体を一定周期でパルス状に主流に合流させることで混合を促進している。

ここまで混合高速化のためのマイクロリアクターを紹介したが、熱移動の高速化のための熱交換部を備えたマイクロリアクターの研究例も同様に数多くある⁹⁰⁾⁹⁴⁾。この場合、混合のように流動状態で大きく性能を変えることはできず、伝熱の高速化に関して流路形状から分類されることはあまりない。ここで、混合による温度制御は、根本の移動現象の相似性から物質移動と同様に期待できるが、この物質濃度均一化と温度均一化の速度を比較すると前者の律速であり、したがって前者のみを満足すればよいと示唆する研究もある⁹⁵⁾。一方で、温度の異なる二流体を混合して反応を行うというケースばかりではなく、いずれにせよ適切な移動現象の性能を与える設計法は必要となる。これまで紹介したマイクロ化学の研究成果の好例は一部に過ぎないが、その実験結果の解析に関しては個々のデバイスについて完結したものが多く、例えばあるデバイスを異なる反応系に用いる場合の、適切な操作条件を提示する、という研究例は少ない。

以上、これまで研究開発されてきたマイクロ化学プロセスの概要を概観した結果、マイクロ化学プロセスはこれまで困難であった反応の厳密な制御、機能性物質の作製に威力を発揮するツールであることが明らかになった。また、マイクロ流路での流動、伝熱、拡散などの特徴を生かしたマイクロミキサーやリアクターも数多く開発されてきている。しかし、未だ実験室レベルの装置も多く、マイクロリアクター技術を化学産業の一つのコア技術として発展させるには、大量生産に対応できる高機能なミキサー、リアクター、プロセスの開発が必要である。これには、単に直感でマイクロリアクターを開発するのではなく、マイクロ流路内での流体輸送物性に裏打ちされた設計論の開発が必須で

ある。しかしながら、流路形状まで考慮した設計方程式は未だ体系化されていないのが現状である。そのことを踏まえ、本稿ではなるべく流路のサイズ、形状、操作条件を限定せずかつ所望の特徴ごとにマイクロ流路の設計に必要な十分な設計式の開発を試みる。次節において本研究の内容を章ごとに説明する。

0.2 本研究の目的と内容

本研究では、マイクロ化学工学体系化への第一歩として、マイクロ化学操作での最も重要な混合及び伝熱に関して、その流路設計法について検討し、所望のマイクロ混合、伝熱操作をするためのデバイスサイズを決定する手法の確立を目的とする。一方、マイクロリアクターのバルク生産利用として、化学工場内でのメタンからの水素製造、CO₂回収や現在脚光を浴びているシェールガス（中小ガス田）のオンサイトでの水素製造、FT 合成油製造を想定し⁹⁶⁾、触媒とコンパクトなリアクターを組み合わせた高効率改質反応操作、CO₂回収操作について詳細な開発を行う。本論文は緒論、第1章～第5章及び総括からなっており、各章の内容を以下に説明する。

まず第1章では、マイクロ流路内混合性能に対する衝突・屈曲形状の影響を調べ、その検討結果より高い混合性能が得られる流路を提案し、その妥当性を検討する。また、マイクロミキサーの設計因子として新たに衝突角度、衝突後の屈曲までの距離、屈曲の向きの3点を取り入れ定量化を試みる。

第2章では、高反応熱を伴う反応系における等温操作のための基本的なマイクロ流路の設計法を提案し、CFD シミュレーションによって提案法の検証を行う。反応器として平板間の流体流れの2次元モデルを設定し、伝熱速度と反応速度の関係式から等高線図を作製し、設計チャートとして利用できることを示す。さらにこの設計法により、液相発熱反応、気相発熱及び吸熱反応においてマイクロリアクターの優位性を評価する。

第3章では、分離回収したCO₂を改質剤とするメタンの炭酸ガス改質を行うことと、H₂/CO = 2の条件でFT合成を行うこととを想定して、CO₂を利用したH₂/CO比を制御できるマイクロリアクターの可能性を検討する。具体的には、両壁面にそれぞれ改質触媒とCO変性触媒を別々に設置して改質プロセスにおけるふたつの工程を一体化、さらに両壁面に温度差をつける形式のプレート型リアクターを提案し、別途実験で算出したNi/アルミナ系触媒による炭酸ガス改質、水蒸気改質の速度解析結果をもとに、CFD計算から、CH₄転化率とH₂/COの関係、CO₂添加による効果を検討し、FT合成を行う場合のマイクロリアクター利用の可能性を検討する。

第4章では、マイクロ空間における温度分布の均一性と、流れ垂直方向の濃度分布の均一性に注目し、解析解の得られるプレート型メンブレンリアクターの設計方程式(簡易モデル)を提案する。次に、分離性能のパラメータ(= 透過速度/反応速度)を新たに

定義することにより、反応率との関係、触媒充填型反応器と比較した必要触媒量との関係の定量化を試みる。さらにこの設計概念をCO変性反応系に拡張し、流路条件、操作条件の適切な設定で、CO濃度を1-10 ppm以下に低減できることを明らかにするとともに、従来の水素ステーション用反応器に比べて大幅にサイズダウンできることを示す。

第5章では分離操作に関する検討を行う。規則的な二相流の一つであるスラグ流におけるNaOHaq-CO₂の化学吸収を微小流路内でおこない、種々の条件での実験結果に基づき、疎水性流路において物質移動性能を表すシャーウッド数 Sh の推算式をレイノルズ数 Re 、ペクレ数 Pe の関数として提案する。さらに、CFD計算を用いた液膜流入流出モデルによる液膜存在下の物質移動促進効果を検討し、親水性流路においても同推算式を適用する手法を提示し、その有効性を明らかにする。

文献

- 1) IEA(International Energy Agency), World Energy Outlook 2013, executive summary (2013).
- 2) UN(United Nations), World Population Prospects the 2012 Revision (2013).
- 3) 荻野文丸, 橋本健治 編; 現代化学工学, 産業図書, pp.2-3 (2001)
- 4) 吉田潤一 監修; マイクロリアクターの開発と応用, シーエムシー出版 (2003).
- 5) Hessel, V., S. Hardt, and H. Lowe; Chemical Micro Process, Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions, Wiley-VCH, Weinheim, (2004).
- 6) Mae, K., *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 4842–4851 (2007).
- 7) Beherens, H.; Microchemische Technik. Voss, Hamburg (1895).
- 8) Kockmann, N.; Transport Phenomena in Micro Process Engineering, Springer (2007).
- 9) Manz, A., N. Graber, and H. M. Widmer, *Sens. Actuators, B*, **1**, 244-248 (1990).
- 10) Lammerink, T.S.J., M. C. Elwenspoek, and J.H.J. Fluitman, *Sens. Actuators, A*, **37-38**, 45-50 (1993).
- 11) Vilkner, T., D. Janasek, and M. Andreas, *Anal. Chem.*, **76**, 3373-3386 (2004).
- 12) 化学工学会; 化学工学便覧, 改訂7版, 第19章, 丸善出版 (2011).
- 13) 青木宣明; マイクロ化学プロセスで大切な物質収支式と無次元数の導出, Amazon Services International, Inc. (2013).
- 14) Takagi, J., M. Yamada, M. Yasuda, and M. Seki, *Lab Chip*, **5**, 778–784 (2005).
- 15) Yamada, M., and M. Seki, *Lab Chip*, **5**, 1233–1239 (2005).
- 16) Burns, J. R., and C. Ramshaw, *Lab Chip*, **1**, 10–15 (2001).
- 17) Zheng, B., S. Roach, and R. F. Ismagilov, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11170–11171 (2003).

- 18) Tanthapanichakoon, W., N. Aoki, K. Matsuyama, and K. Mae, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4220–4232 (2006).
- 19) Zheng, B., L. S. Roach, and R. F. Ismagilov, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11170–11171 (2003).
- 20) Yen, B. K. H., A. Günther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5447–5451 (2005).
- 21) Shestopalov, I., J. D. Tice, and R. F. Ismagilov, *Lab Chip*, **4**, 316–321 (2004).
- 22) Günther, P. M., F. Möller, T. Henkel, J. M. Köhler, and G. A. Groß, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 520–527 (2005).
- 23) Harnby, N., M. F. Edwards, and A.W. Nienow 編, 高橋高次 訳 ; 流体混合技術, 日刊工業新聞社 (1989).
- 24) Ajmera, S. K., M.W. Losey, K. F. Jensen, and M. A. Schmidt, *AIChE J.*, **47**, 1639–1647 (2001).
- 25) Kraus, T., A. Günther, N. Mas, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen, *Experiments in Fluids*, **36**, 819–832 (2004).
- 26) Miyabayashi, K., O. Tonomura, and S. Hasebe, *AIChE Annual Meeting*, Pittsburgh, USA, paper 289f (2012).
- 27) Hisamoto, H., T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara, and T. Kitamori, *Chem. Commun.*, 2662–2663 (2001).
- 28) Fletcher, P. D. I., S. J. Haswell, and V. N. Paunov, *Analyst*, **124**, 1273–1282 (1999).
- 29) Fletcher, P. D. I., S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, and X. Zhang, *Tetrahedron*, **58**, 4735–4757 (2002).
- 30) Watts, P., and S. J. Haswell, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **7**, 380–387 (2003).
- 31) Chambers, R. D., and R. C. H. Spink, *Chem. Commun.*, 883–884 (1999).
- 32) Rebrov, E. V., M. H. J. M. de Croon, and J. C. Schouten, *Catal. Today*, **69**, 183–192 (2001).
- 33) Surangalihar, H., X. Ouyang, and R. S. Besser, *Chem. Eng. J.*, **93**, 217–224 (2003).
- 34) Suzuki, A., H. Kawanami, S. Kawasaki, and K. Hatakeda, *Synthesiology*, **3** (2010).
- 35) Weingartner, H., and E. U. Franck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2672–2692 (2005).
- 36) Marshall, W. L., and E. U. Frank, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 295–304 (1981).
- 37) Aoki, N., R. Kitajima, C. Itoh, and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 1140 (2008).
- 38) Kawamura, Y., N. Ogura, T. Yamamoto, and A. Igarashi, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 1088–1097 (2005).
- 39) Reuse, P., A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke, and K. Schubert, *Chem. Eng. J.*, **101**, 133–141 (2004).
- 40) Watts, P., and S. J. Haswell, *Drug Discovery Today*, **8**, 586–593 (2003).

- 41) Ferstl, W., S. Loebbecke, J. Antes, H. Krause, M. Haeberl, D. Schmalz, H. Muntermann, M. Grund, A. Steckenborn, A. Lohf, J. Hassel, T. Bayer, M. Kinzl, and I. Leipprand, *Chem. Eng. J.*, **101**, 431–438, (2004).
- 42) Grund, A. Steckenborn, A. Lohf, J. Hessel, T. Bayer, M. Kinzl, and I. Leipprand, *Chem. Eng. J.*, **101**, 431–438 (2004).
- 43) Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijin, and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **60**, 93–109 (2000).
- 44) Krantz, K., S. Ozturk, and S. Senkan, *Catal. Today*, **62**, 281–289 (2000).
- 45) Claus, P., D. Hönicke, and T. Zech, *Catal. Today*, **67**, 319–339 (2001).
- 46) Kikutani, Y., T. Horiuchi, K. Uchiyama, H. Hisamoto, M. Tokeshi, and T. Kitamori, *Lab Chip*, **2**, 188–192 (2002).
- 47) Watts, P., and S. J. Haswell, *Drug Discovery Today*, **8**, 586–593 (2003).
- 48) Ferstl, W., S. Löebbecke, J. Antes, H. Krause, M. Haeberl, D. Schmalz, H. Muntermann, M. Grund, A. Steckenborn, A. Lohf, J. Hassel, T. Bayer, M. Kinzl, and I. Leipprand, *Chem. Eng. J.*, **101**, 431–438 (2004).
- 49) Kim, D. S., S. H. Lee, C. H. Ahn, J. Y. Lee, and T. H. Kwon, *Lab Chip*, **6**, 794–802 (2006).
- 50) Liu, R. H. M. J. Lodes, T. Nguyen, T. Siuda, M. Slota, H. S. Fuji, and A. McShea, *Anal. Chem.*, **78**, 4184–4193 (2006).
- 51) Tonomura, O., S. Tanaka, M. Noda, M. Kano, S. Hasebe, and I. Hashimoto, *Chem. Eng. J.*, **101**, 397–402 (2004).
- 52) Commenge, J. M., L. Falk, J. P. Corriou, and M. Matlosz, *AIChE J.*, **48**, 345–358 (2002).
- 53) Nishioka, M., M. Miyakawa, Y. Daino, H. Kataoka, H. Koda, K. Sato, and T. M. Suzuki, *Chem. Lett.*, **40**, 1327–1329 (2011)
- 54) Aljbour, S., H. Yamada, and T. Tagawa, *Chemical Engineering and Processing*, **48**, 1167–1172 (2009)
- 55) Agura *et al.*, *3rd EuCheMS Chemistry Congress*, Nurnberg, Germany (2010)
- 56) Yube, K., and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 331 (2005)
- 57) 前一廣 監修 ; マイクロリアクター技術の最前線, 第 1 章 1 節, シーエムシー出版 (2012)
- 58) Ehrfeld, W., V. Hessel, and H. Löwe; *Microreactors, New Technology for Modern Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- 59) 長澤英治; マイクロ空間を利用した微粒子形成反応の精密操作法に関する研究, 学位論文 (平成 20 年度)
- 60) Aoki, N., S. Hasebe, and K. Mae, *AIChE J.*, **52**, 1502–1515 (2006)
- 61) Ehrfeld, W., K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, and T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1075–1082 (1999).

- 62) Löb, P., K. S. Drese, V. Hessel, S. Hardt, C. Hofmann, H. Löwe, R. Schnek, F. Schönfeld and B. Werner, *Chem. Eng. Technol.*, **27**, 340–345 (2004).
- 63) Werner, B., V. Hessel and P. Löb, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 401–407 (2005).
- 64) Aoki, N., and K. Mae, *Chem. Eng. J.* **118**, 189–197 (2006).
- 65) Kashid, M. N., A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 3876–3897 (2011).
- 66) Waelchli, S., and P. R. von Rohr, *Int. J. Multiphase Flow*, **32**, 791–806 (2006).
- 67) Zeng, Y., R. Novak, J. Shuga, M. T. Smith, R. and A. Mathies, *Anal. Chem.*, **82**, 3183–3190 (2010).
- 68) Watanabe, T., T. Ono, and Y. Kimura, *Soft Matter*, **7**, 9894–9897 (2011).
- 69) Dessimoza, A., L. Cavinb, A. Renkena, and L. Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 4305–4044 (2008).
- 70) Yasukawa, T., W. Ninomiya, K. Ooyachi, N. Aoki, and K. Mae, *Chem. Eng. J.*, **167**, 527–530 (2011).
- 71) Schwesinger, N., T. Frank, and H. Wurm, *J. Micromech. Microeng.*, **6**, 99–102 (1996).
- 72) Schönfeld, F., V. Hessel, and C. Hofmann, *Lab Chip*, **4**, 65–69 (2004).
- 73) Panić, S., S. Löbbecke, T. Türcke, J. Antes, and D. Bošković, *Chem. Eng. J.*, **101**, 409–419 (2004).
- 74) Mae, K., T. Maki, I. Hasegawa, U. Eto, Y. Mizutani, and N. Honda, *Chem. Eng. J.*, **101**, 31–38 (2004).
- 75) Mengeaud, V., J. Josserand, and H. H. Girault, *Anal. Chem.*, **74**, 4279–4286 (2002).
- 76) Engler, M., N. Kockmann, and T. Kiefer and P. Woias, *Chem. Eng. J.*, **101**, 315–322 (2004).
- 77) Yamaguchi, Y., F. Takagi, K. Yamashita, H. Nakamura, H. Maeda, K. Sotowa, K. Kusakabe, Y. Yamasaki, and S. Morooka, *AIChE J.*, **50**, 1530–1535 (2004).
- 78) Beebe, D. J., R. J. Adrian, M. G. Olsen, M. A. Stremler, H. Aref, and B. Jo, *Mec. Ind.*, **2**, 343–348 (2001).
- 79) Schönfeld, F., and S. Hardt, *AIChE J.*, **50**, 771–778 (2004).
- 80) Dertinger, S. K. W., D. T. Chiu, N. L. Jeon, and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, **73**, 1240–1246 (2001).
- 81) Aoki, N., R. Umei, A. Yoshida, and K. Mae, *Chem. Eng. J.*, **152**, 575–582 (2011).
- 82) Moctar, A. O. E., N. Aubry, and J. Batton, *Lab Chip*, **3**, 273–280 (2003).
- 83) Lee, C. Y., G. B. Lee, L. M. Fu, K. H. Lee, and R. J. Yang, *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 1390–1398 (2004).
- 84) Pamme, N., *Lab Chip*, **6**, 24–38 (2006).
- 85) Tanaka, K., and H. Imagawa, *Talanta*, **68**, 437–441 (2005).
- 86) Druyor-Sanchez, R. L., R. H. Liu, R. Lenigk, J. Yang, and P. Grodzinski, *Anal. Chem.*, **75**, 1911–1917 (2003).

- 87) Rife, J. C., M. I. Bell, J. S. Horwitz, M. N. Kabler, R. C. Y. Auyeung, and W. J. Kim, *Sens. Actuators, B*, **86**, 135–140 (2000).
- 88) Glasgow, I., and N. Aubry, *Lab Chip*, **3**, 114–120 (2003).
- 89) Lee, Y., J. Deval, P. Tabeling, and C. Ho, *Proceedings of 5th International Conference on Microreaction Technology*, pp.185–191 (2001).
- 90) Reuse, P., A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke, and K. Schubert, *Chem. Eng. J.*, **101**, 133–141 (2004).
- 91) Palo, D.R., J.D. Holladay, R.T. Rozmiarek, C.E. Guzman-Leong, Y. Wang, J. Hu, Y.H. Chin, R.A. Dagle, and E.G. Baker, *Proceedings of 5th International Conference on Microreaction Technology*, Strasbourg, France, 2001, p 359.
- 92) Holladay, J.D., E.O. Jones, M. Phelps, and J. Hu, *J. of Power Sources*, **108**, 21–27 (2002).
- 93) Ouyang, X., and R.S. Besser, *J. of Power Sources*, **141**, 39–46 (2005).
- 94) Mukherjee, S., M.K. Hatalis, and M.V. Kothare, *Catalysis Today*, **120**, 107–120 (2007).
- 95) 吉田篤史; 流体の衝突による分割効果を考慮した混合・熱移動に関するマイクロ流路設計論 (平成 20 年度).
- 96) 市川勝; メタン高度化学変換技術集成, シーエムシー出版 (2008).

第 1 章 マイクロ流路における衝突・屈曲形状を用いた混合高速化の検討

1.1 緒言

マイクロ流路での混合では、流れが緻密な層流ゆえ、まず流体の分割-混合によって微小で規則的な流体塊をつくり、必要ならば衝突などの強制的な対流混合を利用しつつ最終的に分子拡散によって完了する。このため、マクロサイズにみられるような乱流によるランダムな混合状態にはならず、隈なく均一な混合操作が可能となる。しかし、実用性を備えたいわゆるマイクロミキサーとして成立するためには、迅速混合を意図した微小流路に起因する圧力損失低減が求められる。混合性能を維持したまま圧力損失を下げるには、流速を増加するのではなく、流路サイズや流路形状を工夫して、2 流体の衝突、流路の屈曲を利用することが効果的であるという報告がある^{1) 2)}。この屈曲形状を備えた衝突型マイクロミキサーの定量的な設計手法は Aoki らが示しており³⁾、本章では衝突型マイクロミキサーに屈曲形状を設けることの有効性について実際に実験的な検証を行った。検討した項目は 1) 屈曲方向、2) 衝突角、3) 屈曲距離、4) 屈曲角の 4 つである。また、得られた知見と設計手法に基づき、高速混合に有効な流路形状を提案した。

1.2 実験

衝突・屈曲形状による混合高速化効果を測定するにあたり、屈曲方向・衝突角・屈曲距離・屈曲角（詳細は全て後述）の四つの混合性能・操作性に影響を及ぼす因子を変化させて以下の実験を行った。なお、屈曲方向の影響については市販のユニオン・ティーを用いて実験を行い、衝突角・屈曲距離・屈曲角の影響については種々のマイクロ流路を作製し、これを用いて実験を行った。

以下に各マイクロミキサーにおける混合性能、流動状態および操作性の評価法を記す。

1.2.1 評価用マイクロミキサー概要

マイクロミキサーとして最も単純なものは2流体を衝突させるものである．この原理を用いた簡便なデバイスとしてT字路, Y字路の溝を掘ったチップが挙げられる．ただし, チップ加工のデバイスは流路の屈曲方向が水平面内に限定される．そこで, 鉛直方向に屈曲した流路などチップの加工では困難な流路形状のマイクロミキサーは, 配管部品のティーに屈曲した SUS 管を接続して作製した．混合部にジーエルサイエンス(株), 1/16 inch 管用 ユニオン・ティー(衝突部径 0.5 mm)を用いた．これに内径 0.5 mm, 長さ 200 mm の PTFE チューブと SUS チューブを図 1.3 のように各々マイクロミキサー入口部(Inlet)と出口部(Outlet)に接続し, SUS チューブが直線(Straight)の場合と水平(Horizontal)・垂直(Vertical)に屈曲させた場合について比較を行った．ここで水平の定義を合流前の2流体の速度ベクトルが張る平面とする．なお, 本実験では2流体の衝突部から 18 mm の位置を屈曲部とし, SUS チューブをラジオペンチで曲率をもたせて 90° の角度に折り曲げたものを屈曲流路とした．ただし, Horizontal および Vertical の流路では同一の屈曲流路を用いて屈曲部の曲率の違いによる混合性能の差が現れないようにした．

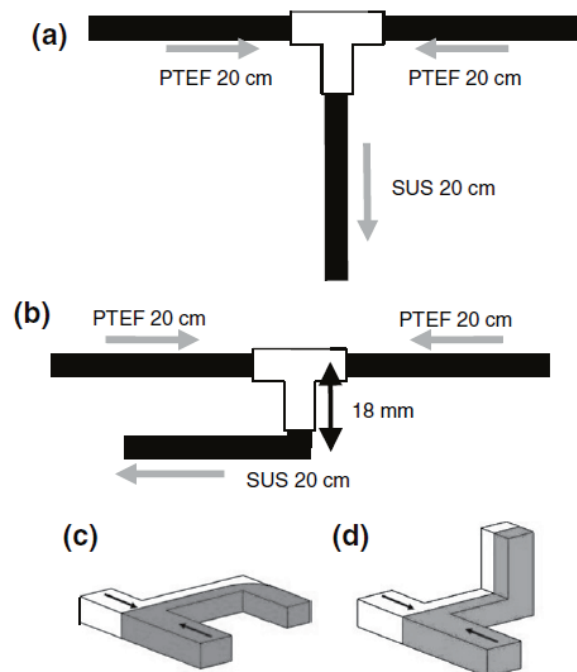
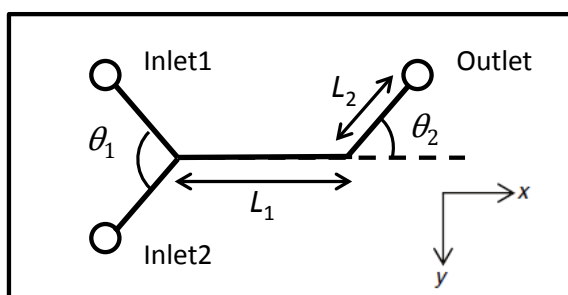
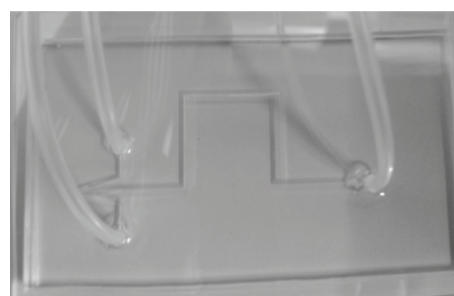


図 1.1 屈曲向きによる混合性能評価用 ユニオン・ティーミキサー(a)直線流路(Straight), (b)屈曲流路, (c) 水平屈曲(Horizontal)の定義図, (d) 垂直屈曲(Vertical)の定義図

流路の屈曲が水平面上のデバイスについては種々の流路形状を有するマイクロチップ（材質：Polydimethylsiloxane(PDMS) 製作会社 Fluidware Technologies）を作製した。その概要を図 1.2 に示す。チップの出入口(図中 Inlet1, 2 および Outlet)にはそれぞれ外径 2 mm, 内径 1 mm, 長さ 20 cm のシリコンチューブを接続した。マイクロチップの設計変数として、衝突角 θ_1 , 屈曲距離 L_1 , 屈曲角 θ_2 と与えている。流路は全て矩形流路であり、これらの衝突部, 屈曲部は曲率なしの矩形流路となっている。また Inlet から衝突部までの長さは 10 mm, 衝突部から Outlet までの長さ(図中 L_1 と L_2 の和)は 50 mm で統一している。流路サイズ等のデバイスの詳細は次節の結果と考察に示す。本チップを用いて屈曲距離, 屈曲角, 衝突角が混合性能に及ぼす影響を検討した。



(a) マイクロチップの変数の設定



(b) マイクロチップ例

図 1.2 マイクロチップ概略

1.2.2 混合性能の評価方法

前節で紹介したマイクロミキサーの混合性能を Villiermaux/Dushman 反応⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾を用いて評価した。以下にその反応系を示す。



この反応系では式(1.1)に示した中和反応と式(1.2)に示した酸化還元反応が並列して起こる。これらの反応は、塩酸や硫酸といった強酸の希薄水溶液 (Solution 1) と緩衝液 (弱酸 (酢酸, ホウ酸) と強塩基 (水酸化ナトリウム)) に酸化還元剤 KI, KIO₃ が含まれた水溶液 (Solution 2) を混合することで進行する。今回の実験で用いた二つの反応液の組成は,

Solution 1 : $[\text{HCl}] = 0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

Solution 2 : $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KI}] = 0.016 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KIO}_3]$
 $= 0.0032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

とした．使用した試薬は全て和光純薬工業(株)製の特級である．組成は文献^{1), 8)}をもとに，混合性能への感度を調節するために，塩酸の濃度を調整した．

ここで式(1.1)の中和反応は瞬間反応で，式(1.2)の酸化還元反応は式(1.1)の反応に比べれば遅いものの，十分速い反応である．したがって上記の反応系では，Solution1とSolution2が接触したとき，濃度が均一であれば瞬時に H^+ が式(1.1)の反応によって緩衝溶液に吸収されて式(1.2)の反応は起こらない．一方，混合状態が悪い場合は H^+ 濃度に分布が生じるため式(1.1)の反応では全ての H^+ を吸収できない部分が現れ，その部分では，式(1.2)の酸化還元反応が進行して I_2 が生成する．そして，式(1.3)の平衡反応によって， I_3^- が生じる． I_3^- は352 nm付近の紫外光を吸収するため，352 nmのUVピーク強度 (ABS(352 nm) [-])によって，混合性能を評価できる．

1.2.3 可視化による流動状態観察の方法

PDMS製透明チップを用いた実験において，流動状態を確認するために純水に水溶性の赤インク(水性染料インクレッド, PLATINUM社など)を溶かし染色液と無色の純水をInletより導入し，混合前後の流動状態の観察を行った．

1.2.4 流路内圧力損失計測による操作性の評価方法

マイクロミキサーのInletにつながる20 cmのPTFE製またはシリコン製チューブのもう片方に圧力センサ(AP-13S, KEYENCE(株))およびアンプ (AP-V80, KEYENCE(株))を接続し，混合性能評価と同時に流路内圧力損失を測定した．Inlet手前20 cmからOutletにつながれたチューブ出口までの流路内の差圧を流路内圧力損失と定義した．

1.2.5 実験手順

混合性能評価に用いた実験装置の概略を図1.3に示す．反応流体となる水溶液はシリッジポンプ(IC3210, Kd Scientific Inc.など)で各マイクロミキサーに送液した．反応流体は1.2.1で示したようなマイクロミキサー内で衝突，混合後，採取部までの流路を流れていく．流れが定常になってから，チューブ出口からの溶液をUVセル(光路長:10 mm)に採取した．採取を終了してからただちにUV吸収スペクトルをUV-Vis分光光度計 (Multispec-1500, 島津製作所(株))で測定した．ミキサー出口からの溶液の採取とUV

吸収スペクトルの測定は同一のミキサー、総流量について最低3回実験を実施し、その平均値を $\text{ABS}(352\text{ nm})$ の測定結果とした。各ミキサーについて、 $\text{ABS}(352\text{ nm})$ が 0.1 を下回るまで総流量 V を増加させて以上の操作を行った。

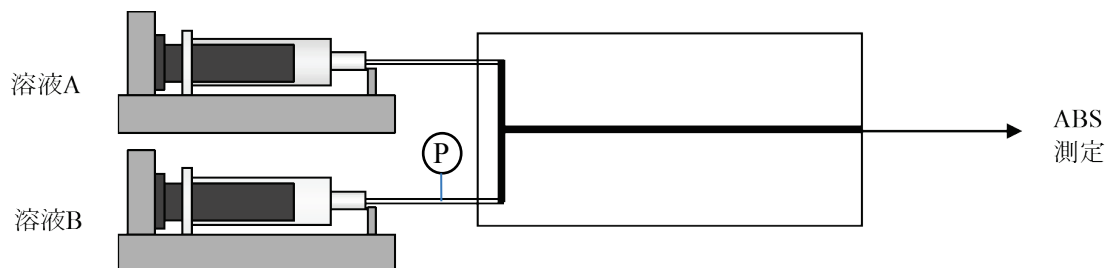


図 1.3 混合性能評価実験装置概略図

1.3 結果と考察

1.2 で示した実験方法で得た結果から、混合性能に対する流路形状の影響を考察した。また、得られた知見より高速混合のための流路形状の提案およびその混合性能評価を行った。

1.3.1 屈曲方向の影響

図 1.1 に示す 3 種類の流路を用いて、屈曲方向が混合性能に与える影響を検討した。それぞれの流路について、マイクロミキサー内の総流量 V に対する混合性能を図 1.4 に示す。 352 nm の UV 吸光度 $\text{ABS}(352\text{ nm})$ が低いほど混合性能が高いことを示している。いずれの流路形状においても流量の増加に伴い混合性能が向上したといえる。この結果は屈曲部を設けることにより、高速な混合を実現するための流量を低減できることを示している。例えば、本研究において Dashman 反応で $\text{ABS}(352\text{ nm}) = 0.1$ となる混合性能得るために Straight で総流量を $12\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ まで増加させる必要があるが、Horizontal では $8\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で達成できる。また、 $2\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ あたりまでは屈曲の有無による混合性能の差は観察されなかった。

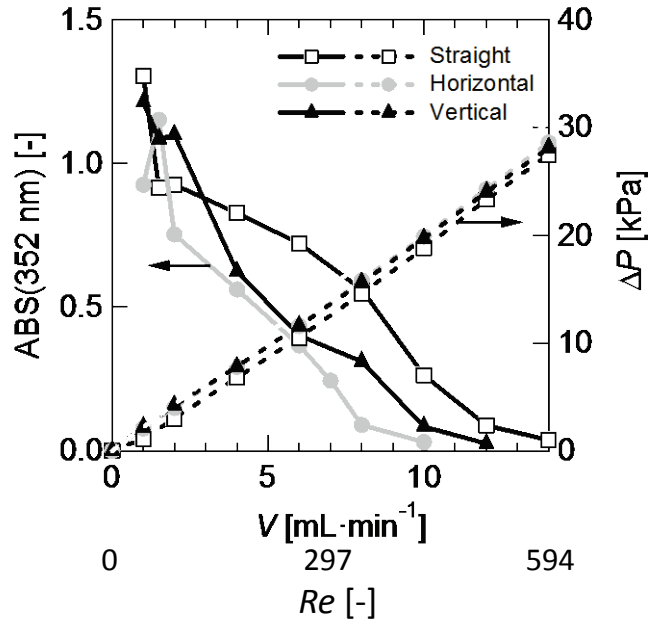


図 1.4 屈曲方向の変化に対する影響測定結果

$$Re = \rho \bar{u} D_{out} / \mu \quad (1.4)$$

で定義されるレイノルズ数 Re (ここで, ρ は流体の密度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], \bar{u} は衝突部より流出する流体の平均線速 [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], D_{out} は出口流路径 [m], μ は流体の粘度 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]) を流路出口において計算したところ, 20°C の水の物性 ($\rho = 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 0.000895 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) を用いた場合は総流量 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で $Re = 84.8$ となり, このような低流量域では屈曲の有無によらず $\text{ABS}(352 \text{ nm})$ がほぼ同じ, すなわち, 混合性能が同等となった. この流路の屈曲が混合性能に与える効果に関して, Aoki らは屈曲形状を 2 流体衝突後の修正助走距離, $Le/3$ 以降の位置に設定することで屈曲による混合効果が十分得られることを見出した³⁾. ここでの助走距離とはこの場合 2 流体の衝突によって乱れた流れが再び層流に発達するまでの区間のことをいい, 流れが乱れた状態よりも層流に近い整った状態のほうが屈曲形状による混合が促進されるということである. この助走距離 Le は

$$Le/D = 0.379 \exp(-0.418 Re) + 0.550 Re + 0.26 \quad (1.5)$$

で表される¹⁰⁾¹¹⁾. D は流路径あるいは水力相当径である. 助走距離は Re 数の増加とともに増加し, 水力相当径 D の増加により減少する. 層流が本項で用いた流路の場合, 修正所総距離 $Le/3$ が衝突部から屈曲部までの距離の 18 mm となるのは総流量 $46.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合で非常に大きな流量が必要で, 本項で行った実験の流量範囲のように, それ以下の流量で屈曲による混合促進が得られることになる. また, 図 1.4 より屈曲形状

を設けることにより圧力損失 ΔP の増加は 1.0-1.6 kPa 程度であり、流路に屈曲形状を設ける場合、圧力損失を大きく増加させることなく混合性能の向上が可能であることがわかる。一般に、分子拡散による物質移動を利用して混合を行う場合、混合時間は混合方向の流路幅の 2 乗に比例するため流路幅を小さくすることで混合速度を増加させることができる。一方、圧力損失は、円管内で流れが層流の場合では流路幅の 2 乗に反比例して増加するため、特に液相系でのマイクロプロセスでは操作条件が制限されることが予想される。例えば、混合時間を 2^{-1} 倍にするには、流路幅を $(\sqrt{2})^{-1}$ 倍する必要があるが、このとき圧力損失は 2 倍となる。また、矩形流路のように混合方向の流路幅だけを $(\sqrt{2})^{-1}$ 倍にする場合は $\sqrt{2}$ 倍の圧力損失となる。ハーゲン-ポワユイズの式、

$$V = \frac{\pi \Delta P}{8\mu L} \left(\frac{D}{2}\right)^4 \quad (1.6)$$

による Straight での衝突部を考慮しない圧力損失 ΔP の推算値は総流量 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で 33 kPa と実験での測定値と良い一致をみせた。ここで L は流路長、 D は流路径である。このように本節における検討の結果、衝突、屈曲などで混合促進のための流路形状を工夫しても同混合時間を達成するための圧力損失は 1 %程度の違いしかなく、流路幅の短縮に起因するほどの大きさではないので、操作性を落とすことなく混合性能の向上を示したといえる。

また、垂直に屈曲させた場合(Vertical)よりも、水平に屈曲させた場合(Horizontal)の方が混合性能が高いことに関して、これは図 1.3 (c), (d)に示したように垂直に屈曲させた場合は二つの流体の流路長が等しいため 2 流体界面が崩れることなく流路に沿って流れるのに対し、水平に屈曲させた場合は二つの流体の流路長が内側と外側で異なるため界面を崩す効果が高く、混合がより促進されたことに起因すると考えられる。

以上の検討から、流路を特に水平方向に屈曲すると大きな圧力損失の増加を伴わずに混合性能を向上できることがわかった。

1.3.2 衝突角の影響

以下の評価にはマイクロチップを用いた。図 1.5 に衝突角(θ_1 とする)による混合性能を評価用マイクロミキサーの形状を示す。また、流路の寸法など加工誤差を含めた詳細を表 1.1 に示す。ここで衝突角は Inlet1 と Inlet2 の成す角と定義した。衝突角 θ_1 が 60° , 180° , 300° の 3 種類のデバイスを用いた。流路サイズを表 1.1 に示す。衝突部から Outlet までの距離は 50 mm である。Inlet および Outlet には内径 1 mm 長さ 20 cm のシリコンチューブを接続し流体の流路とした。

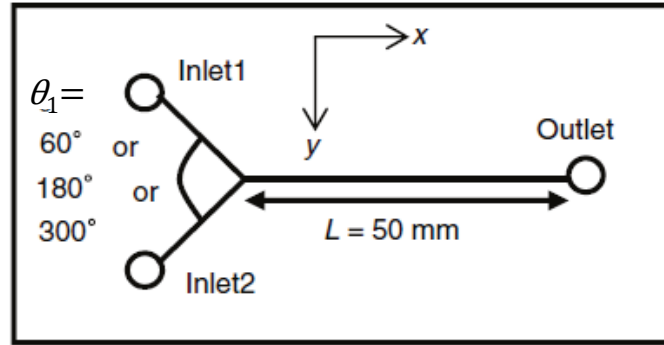
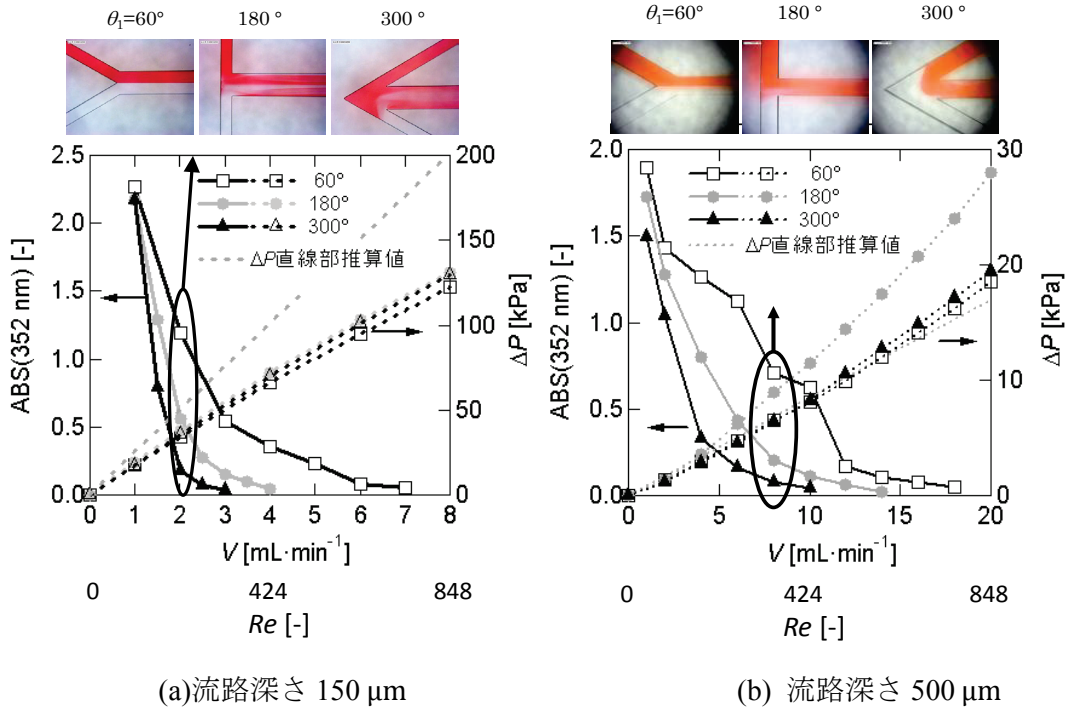


図 1.5 混合性能評価用マイクロミキサー（衝突角）

表 1.1 流路サイズの詳細値(衝突角)

混合前		混合後		L [mm]	θ [度]
流路幅 [μm]	流路深さ [μm]	流路幅 [μm]	流路深さ [μm]		
149-152	137-168	300-302	137-168	50	60
149-152	137-168	300-302	137-168	50	180
149-152	137-168	300-302	137-168	50	300
490-494	510-580	490-494	510-580	50	60
470-472	451-500	470-472	451-500	50	180
490-494	510-580	490-494	510-580	50	300

図 1.6 に混合性能に対する衝突角の影響とそれぞれの圧力損失の大きさを示す。衝突角を大きくすることにより混合性能は大きく向上することがわかる。図上部の写真は可視化実験により観察した総流量 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (図 1.6(a)) もしくは $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (図 1.6(b)) における流動状態であるが、 $\theta_1 = 60, 180, 300^\circ$ と衝突角が大きくなるにつれ流体の乱れが大きくなる様子が観察された。 $\theta_1 = 60^\circ$ の可視化実験では 2 流体衝突によって界面が崩れない層状流れであるが、 θ_1 が増加するほど界面が乱れて混合が促進されている。例えば図 1.6(a) では $\theta_1 = 60^\circ$ では $\text{ABS}(325 \text{ nm}) = 0.05$ の達成に、総流量 $7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ を要するが、 $\theta_1 = 300^\circ$ では $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で圧力損失の増加をほとんど伴わず可能となった。また、流路幅の大きさが混合に与える影響として、図 1.6(a)(b) を比較すると $\text{ABS}(325 \text{ nm}) = 0.05$ の達成に $\theta_1 = 300^\circ$ の流路深さ $150 \mu\text{m}$ では総流量 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ に対し、流路深さ $500 \mu\text{m}$ では $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ となった。圧力損失はそれぞれ 52.6 kPa , 8.2 kPa とほぼ衝突角によらず流路幅に依存する大きさとなった。実際に混合操作をするうえでは許容できる圧力損失の範囲でなるべく大量に処理することが望まれる。したがって実験結果から、衝突角 θ_1 はなるべく大きくなり、流路幅を可能な限り大きくすることで、高流量時にも圧力損失が低く、低流量時にも混合性能が高いマイクロミキサーが設計できるという知見を得た。


 (a) 流路深さ 150 μm

 (b) 流路深さ 500 μm

 図 1.6 衝突角 θ_1 の変化に対する混合性能評価
 (上部は総流量 2 または 8 mL·min $^{-1}$ における流動状態)

衝突角 θ_1 による圧力損失に明らかな影響は確認されなかった. 表 1.1 に示すようにマイクロチップには加工による流路サイズの誤差があり, その加工誤差が 10% ならばある流量において約 50% (1.1 4 倍) の圧力損失の誤差となる. 本章においてもその程度の誤差が確認された. 矩形流路の圧力損失は以下の式

$$\Delta P = k_c \frac{64}{Re} \left(\frac{L}{4m} \right) \left(\frac{\rho v^2}{2} \right) = 2k_c \mu \frac{vL}{m^2} \quad (1.7)$$

$$D = 4 \frac{d_y d_z}{2(d_y + d_z)} \quad (1.8)$$

$$4m = D \quad (1.9)$$

によって推算できる⁹⁾. ここで D は幅 d_y , 深さ d_z の矩形流路における水力相当径, m は水力平均深さである. また, k_c は流路断面のアスペクト比 0.5-2 の範囲でほぼ一定値 (= 0.9) をとる. v は線速である. この式を用いて直線部分のマイクロチップの圧力損失を計算すると例えば図 1.6(a) において総流量 8 mL·min $^{-1}$ において 165 kPa となり, 測定値の平均 133 kPa を概算できているといえる. 図 1.6(b) の衝突角 $\theta_1 = 180^\circ$ の圧力損失が大きめに測定されているが, 表 1.1 の流路サイズの詳細値をみると加工誤差によって実際

は流路が小さく、圧力損失が高まったと考えられる。衝突角 θ_1 の増加に伴って混合性能が向上していることから、この場合流路のサイズよりも衝突角の方が混合性能に対して支配的であったといえる。

この屈曲角 θ_1 の増加による混合促進を説明するために、Inlet1 から流れる反応流体の運動量変化に着目して考察を行った。図 1.5 において、衝突後の流路方向を x 方向と定義し、 x , y 軸を設定した。図 1.7 に Inlet1 からの流体の速度 \mathbf{u}_1 と衝突後の速度 \mathbf{u}_2 の様子を示す。

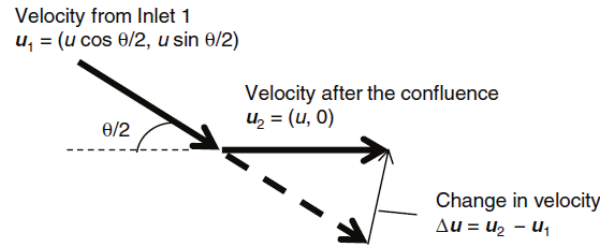


図 1.7 衝突前後における速度変化

ここで、 u は流体の平均速度を表す。このとき速度の変化 $\Delta \mathbf{u}$ を

$$\Delta \mathbf{u} = \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1 = (u(1 - \cos \theta_1/2), -u \sin \theta_1/2) \quad (1.10)$$

となる。このことを用いると衝突前後の運動量の変化として $\Delta \mathbf{M}$ は

$$\Delta \mathbf{M} = (S\rho u^2(1 - \cos \theta_1/2), -S\rho u^2 \sin \theta_1/2) \quad (1.11)$$

と表される。ここで、 S はマイクロミキサー内の衝突部の断面積であり、 ρ は流体の密度である。、この流体にかかる運動量変化の絶対値は

$$|\Delta \mathbf{M}| = S\rho u^2 (2(1 - \cos \theta_1/2))^{0.5} \quad (1.12)$$

となり、この値は $0 \leq \theta_1 \leq 360$ の範囲で θ_1 に従い増加する。この傾向は実験結果からも確認された。本研究で用いる曲率なしの矩形流路の場合、単純に衝突部での運動量変化から生じる流体の乱れによって流体間の混合距離が小さくなり、混合を促進したと考えられる。

1.3.3 衝突部から屈曲部までの距離の影響

図 1.8 に衝突部からの屈曲部までの距離(屈曲距離 L_1 とする)による混合性能を評価するために用いたマイクロミキサーの形状を示す. 流路の寸法などの詳細は表 1.2 に示す. 屈曲距離 L_1 は 1 mm または 5 mm の 2 種類とした. 流路サイズは Inlet から Outlet にわたり流路幅, 流路深さともに 150 μm または 500 μm に固定し, 衝突部から Outlet までの距離は 50 mm で統一した. なお, 衝突角と屈曲角はともに 90° である.

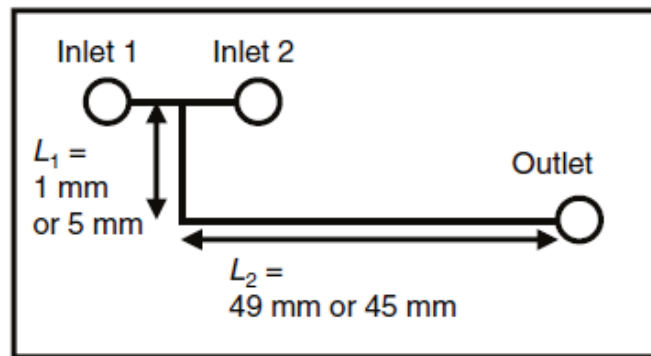


図 1.8 混合性能評価用マイクロミキサー (屈曲距離)

表 1.2 流路サイズの詳細(屈曲距離)

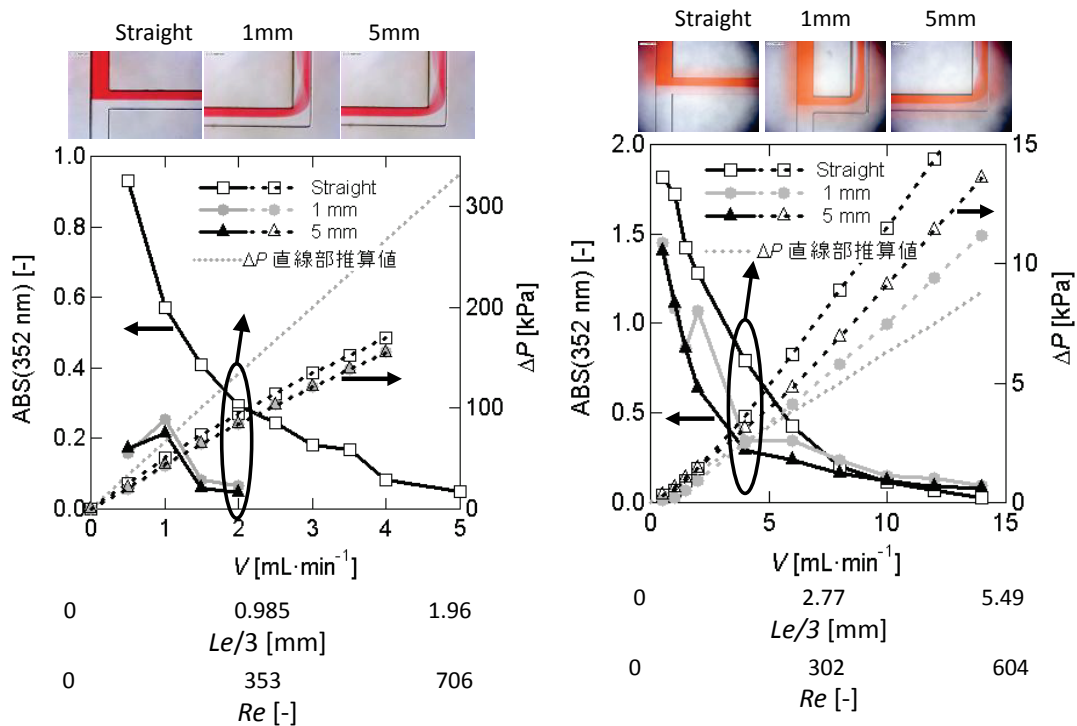
混合前		混合後		L_1 [mm]	L_2 [mm]
流路幅 [μm]	流路深さ [μm]	流路幅 [μm]	流路深さ [μm]		
149-152	137-168	149-152	137-168	50	0
150-151	158-160	150-151	158-160	1	49
150-151	158-160	150-151	158-160	5	45
470-472	451-500	470-472	451-500	50	0
473-477	579-595	473-477	579-595	1	49
473-477	579-595	473-477	579-595	5	45

図 1.9 に混合性能に及ぼす衝突から屈曲までの距離の影響を示す. なお, 図上部に可視化実験により観察した流動状態を示す.

流路に屈曲を与えた場合, 混合が促進されるという 1.3.1 と同様の結果を確認した. また, 屈曲までの距離が 1mm よりも 5 mm の方が良好な混合性能を示すことがわかった. しかし, 高流量になると両者にほとんど差がみられない. この結果は混合性能を大きく向上するには衝突後の助走域以降に屈曲形状を設けることが重要であることを示している.

式(1.5)の層流所総距離の推算式にもとづくと, 水力相当径 500 μm のマイクロミキサ

一では、修正助走距離が 1 mm と 5 mm になるのはそれぞれ総流量が $2.45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $12.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ のときである。したがって、総流量約 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ までは屈曲までの距離が 1mm のデバイスでも 5mm のデバイスでも屈曲距離 > 助走距離となり両者に混合性能の差はみられない。しかし、総流量が $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ を超えると、屈曲距離 5mm のデバイスのみが屈曲距離 > 助走距離となるため屈曲距離による混合性能の向上があらわれ、屈曲距離 5 mm のミキサーが有利となる。同様の混合性能の傾向は可視化による流動状態の観察からも確認できる。さらに、圧力損失は屈曲距離による差はみられず流路サイズによって決まり、ほぼ同じ値となった。なお、水力相当径 $150 \mu\text{m}$ のマイクロミキサーでは総流量約 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で修正助走距離がほぼ 1 mm となり、今回実験した総流量 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ までの範囲では屈曲による混合性能の向上が常に得られることが予測され、実際に混合性能は大差なく向上していた。以上の結果から、屈曲形状を備えたマイクロ混合デバイスの設計において、圧力損失による操作性の低下を考慮することなく式(1.5)のような層流助走距離の式に基づいて屈曲形状を設ける適切な位置を提示できた。



(a) 流路深さ・流路深さ $150 \mu\text{m}$

(b) 流路深さ・流路深さ $500 \mu\text{m}$

図 1.9 屈曲距離 L_1 の変化に対する混合性能評価(上部はある流量における流動状態)

より詳細な設計を求めるならば、屈曲形状によりどの程度の混合性能が得られるかを予測したい。これについては 1.3.6 にてエネルギー散逸率を用いて説明する。

1.3.4 屈曲角の影響

図1.10に屈曲角(θ_2 とする)による混合性能を評価のためのマイクロミキサーの形状を示す。また、流路の寸法など加工誤差を含めた詳細を表1.3に示す。ここで屈曲角は衝突部と屈曲部を結ぶ直線屈曲部と Outlet を結ぶ直線との挟角として θ_2 と定義した。衝突角 θ_2 は 0° , 30° , 60° , 90° の4種類としてデバイスを用意した。流路サイズは Inlet から、衝突部まで幅 $150\ \mu\text{m}$, 深さ $150\ \mu\text{m}$ であり、衝突部から Outlet まで幅 $300\ \mu\text{m}$, 深さ $150\ \mu\text{m}$ とした。衝突部から Outlet までの距離は $50\ \text{mm}$ であり、屈曲部は $L_1 = 1\ \text{mm}$ の位置に設けた。

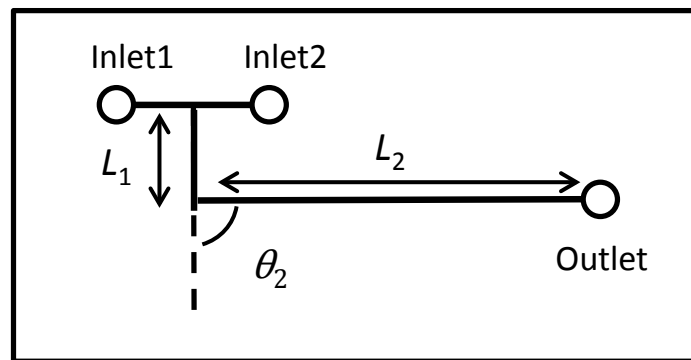


図 1.10 混合性能評価用マイクロミキサー(屈曲角)

表 1.3 流路サイズの詳細 (屈曲角)

混合前		混合後		L_1 [mm]	L_2 [mm]	θ [$^\circ$]
流路幅 [μm]	流路深さ [μm]	流路幅 [μm]	流路深さ [μm]			
147-154	122-175	301-306	122-175	50	0	0
149-152	137-168	303-302	137-168	1	49	30
149-152	137-168	303-302	137-168	1	49	60
147-154	122-175	301-306	122-175	1	49	90

図 1.11 に混合性能に対する屈曲角の影響を示す。なお図上部に可視化実験により観察した流動状態を示す。この流路における修正助走距離は総流量 $2.53\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上で $Le/3 > 1\ \text{mm}$ であり、流路の屈曲は概ね層流発達後に起こっている。また、混合性能は θ_2 が大きくなるほど向上した。二流体の界面が流路の内周と外周の距離の差によって乱れると考えられることから、混合性能は θ_2 の増加に伴い増加すると定性的に説明できる。

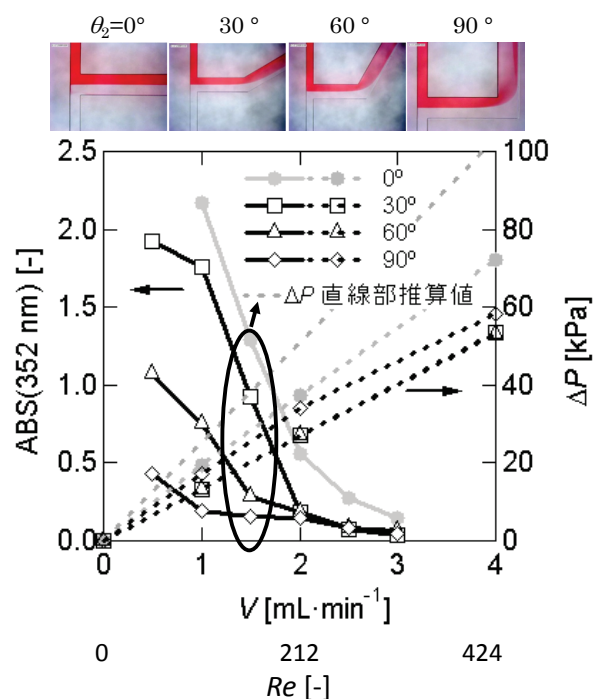


図 1.11 屈曲角 θ_2 の変化による混合性能評価
(上部はある流量における流動状態)

1.3.5 高速混合に有効な流路形状の提案およびその混合性能評価

前項までの検討結果にもとにして提案した、高速混合性能を得るためのマイクロミキサー設計要素を以下に示す。

1. 流路に屈曲形状を設けること
2. 屈曲形状は流体の乱れが整う助走距離以降に設けること
3. 衝突角を可能な限り大きくすること

このような指針に基づき、図 1.12 の形状の PDMS 製マイクロミキサーを作製した。屈曲点間の距離 L_3 は 15 mm とし、5 箇所屈曲点を設けた。式(1.5)によると $Le/3 < L_3$ とするには流量を $38.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下で操作すればよい。圧力損失による操作性を考慮して、流路幅、深さはともに $500 \mu\text{m}$ 、反応流体の衝突角を 330° とした。なお、式(1.7)により総流量 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (Re は 1600 程度)でも圧力損失は 20-40 kPa 程度である。Inlet および Outlet には内径 1 mm、長さ 20 mm のシリコン製チューブを接続し、反応流体の送液およびサンプル採取を行った。

図 1.13 に示す混合性能評価の結果から、提案法に従って作製したマイクロミキサー

は同じ流路断面の形状をもつ Straight のミキサーよりも高い混合性能を有することがわかる．例えば， $ABS(352\text{ nm}) = 0.1$ の混合性能を求めた場合，Straight では $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ であるところを提案ミキサーでは $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ とほぼ半減した．比較としてここまでの示してきた屈曲距離および衝突角の異なる種々のマイクロミキサーでの実験結果も併載する．提案ミキサーは低流量で低い吸光度を示している．また，屈曲点1箇所だけのデバイスと比較しても低流量から混合性能が高く，屈曲点を複数設けることの有効性を示している．

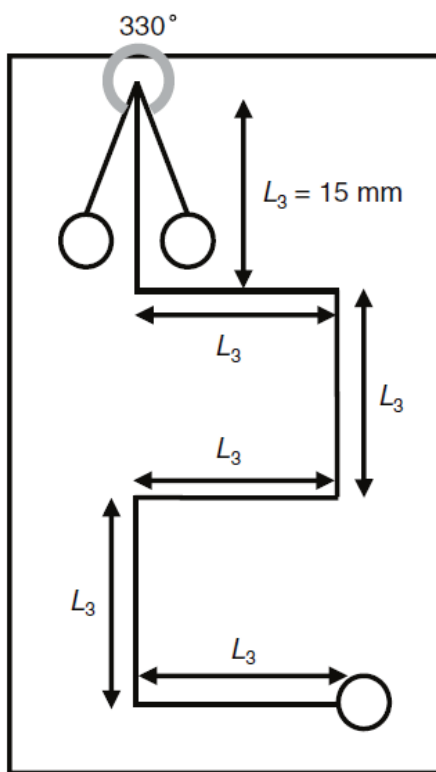


図 1.12 提案した設計指針に基づき作製したマイクロミキサー流路形状

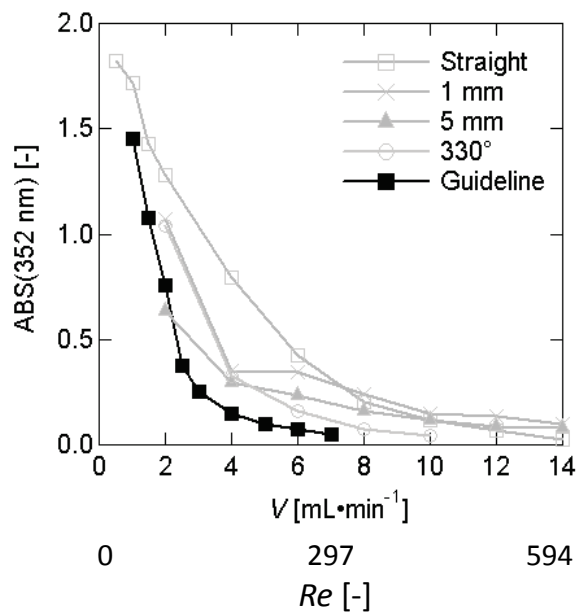


図 1.13 提案マイクロミキサーの混合性能比較検証

以上，1.3.1-1.3.5 の混合性能評価実験により，Aoki らが CFD シミュレーションによって示唆した屈曲形状を備えた衝突型マイクロミキサーの有効性について実験的に確認した．

1.3.6 エネルギー散逸率を用いた混合性能の説明

本項ではここまで検討してきた混合性能評価実験の結果の定量的な説明を試みる．一般に，流体の衝突や屈曲流路により混合が促進されるのは，流体のエネルギーによって対流が生じるためである．そこで流体の衝突や流路の屈曲の効果をまとめるため，式(1.13)で定義されるエネルギー散逸率 ε に着目した¹²⁾¹³⁾．

$$\varepsilon = \frac{V\Delta P}{\rho B} \quad (1.13)$$

V は体積流量， ΔP は着目する空間で消費された圧力損失， B は着目する空間の体積である．この式で求められる ε は空間平均値であるので，着目する空間体積によってその値は変化する．したがって対流渦を生み出している空間体積を B として定義し，その空間の圧力損失を与えればマイクロ空間の ε を定義できる． B/V が着目する空間の滞留時間を表すことから，高い ε を得るには圧力損失の大きさだけでなく，滞留時間当たりの圧力変化量を大きくすることが必要とわかる．

Aoki らは圧力の滞留時間当たりの変化量が大きく，対流渦を生み出していると考えられる衝突後と屈曲後の空間体積に着目し，種々の条件の計算結果からその区間の距離が衝突後，屈曲後ともに流路幅 D [μm] の二倍の $2D$ であることを見出した³⁾．よってこの空間の和を着目する空間とした．衝突後，屈曲後の体積を B_1 ， B_2 ，圧力損失を ΔP_1 ， ΔP_2 として，屈曲型ミキサー(TL ミキサー)のエネルギー散逸率 ε を式(1.14) で定義し，この値を指標として，混合速度と設計変数の関係を整理する．

$$\varepsilon = \frac{v(\Delta P_1 + \Delta P_2)}{\rho(B_1 + B_2)} \quad (1.14)$$

層流領域では，矩形流路を流れる流体の圧力損失は，壁面との摩擦による圧力損失 ΔP_f と対流混合による圧力損失 ΔP_c から成り，(1.15) 式で定義される．

$$\Delta P = \Delta P_f + \Delta P_c = 4f \left(\frac{L}{D} \right) \left(\frac{\rho v^2}{2} \right) + \xi \frac{\rho v^2}{2} = f^* \frac{L}{D} \rho v^2 \quad (1.15)$$

式中の f は壁面との摩擦係数[-]， ξ は縮流，拡大，分岐，合流，屈曲，オリフィスなどの流路構造に依存する定数[-]である．ここでは衝突，屈曲を考慮した摩擦係数を f^* [-] と定義した． L は対流渦を生み出す区間の距離であり，上述にしたがって $L = 2D$ となる．なお， v は線速を表す．

(1.15) 式を(1.14) 式に代入すると(1.16) 式となり，結局，エネルギー散逸率を線速 v と出口流路径 D により表すことができる．

$$\varepsilon = f^* \frac{v^3}{D} \quad (1.16)$$

Aoki らはシミュレーション結果からエネルギー散逸率に対応する v^3/D を屈曲角ごとにプロットし f^* を

$$f^* = 0.0011 \times \theta_2 + 0.2128 \quad (1.17)$$

として操作条件からエネルギー散逸率を求める式(1.16)の推算式を提示した．ここで，屈曲角 θ_2 の単位は degree である．なお式(1.17)の f^* は水力相当径 $D = 133 \mu\text{m}$ の矩形流路の屈曲型ミキサーのものであり， f^* は流路サイズに依存すると考えられている．

ここで上述のエネルギー散逸率の概念を用いて，1.3.3 の混合性能評価実験に用いた流路幅・流路深さ $150 \mu\text{m}$ ，衝突部から屈曲部までの距離 $L_1 = 1 \text{ mm}$ のマイクロチップについて推算できる流体セグメントサイズ W ，エネルギー散逸率 ε を図 1.14 に示す．

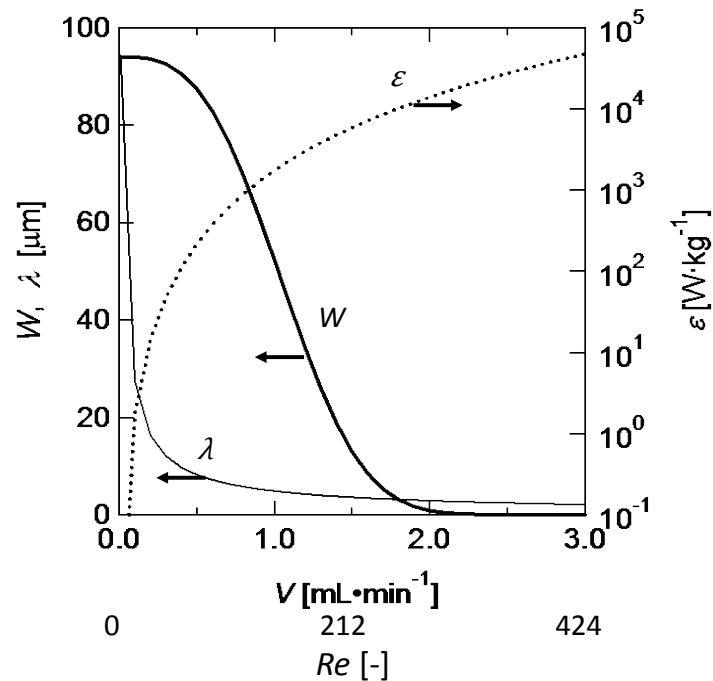


図 1.14 流量と流体セグメントサイズ，エネルギー散逸率の関係

ここで、エネルギー散逸率とセグメントサイズの各推算には流路幅 200 μm 、流路深さ 100 μm 、流路長 5 mm、 $L_1=1$ mm、 $\theta_2=30\text{-}120^\circ$ とやや異なる流路だが式(1.16)-(1.17)およびシミュレーションに基づく式(1.18)を用いた³⁾。

$$W [\mu\text{m}] = (133/\sqrt{2})\exp(-3.36 \times 10^{-4}\varepsilon) \quad (1.18)$$

この式(1.18)の切片は水力相当径 133 μm と分割数 $N=2$ から混合前の流体セグメントサイズとして $W_c = 133/\sqrt{2}$ μm とおいたが、これは実験条件の水力相当径 150 μm とは加工誤差程度にずれている。また、この式の適用範囲は $\varepsilon \leq 10^4$ W/kg であり、それ以上ではセグメントサイズの大きさがほぼ横ばいとなり対流による流体分割には限界があると考えられている³⁾。対流混合支配場では最小渦の大きさはコルモゴロフ長さ λ [m]となり、式(1.19)で定義される¹⁴⁾。

$$\lambda = \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.19)$$

ここで ν は流体の動粘度 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] であり、 10^{-6} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と与えている。このとき流体セグメントが収束するエネルギー散逸率を 10^4 W \cdot kg $^{-1}$ とすると、 $\lambda=3.2$ μm となり、これが対流混合における流体セグメントサイズのおおよその下限となる。図 1.14 ではこのときの総流量がおおよそ 2 mL \cdot min $^{-1}$ となっており、図 1.9(a)に示す実験結果でもこの流量で ABS(352 nm)が収束しており、混合性能を推算できていることを確認した。

本項で紹介したエネルギー散逸率 ε から混合による流体セグメントサイズ W を推算する手法は、流路形状に起因する対流混合由来のせん断力の効果がエネルギー散逸率を表す式(1.16)中のような摩擦係数 f^* に組み込まれ圧力損失として観測される。したがって屈曲型ミキサーにとどまらず対流混合を利用したミキサー全般の設計に適用可能である。また、エネルギー散逸率の考え方はレイノルズ数に含まれる流路長、流速、流体物性を包括しており前項のレイノルズ数を用いた混合性能の整理法の拡張型ともいえる。その一方、摩擦係数などのパラメータの推算に必要な圧力分布およびエネルギー散逸率に対応するセグメントサイズなど、マイクロ流路の実験で測定困難な情報はシミュレーションによって取得することになる。混合操作より得られるセグメントサイズ W の推算に関しては吸光度と W の検量線をあらかじめ作製することも考えられるが、測定誤差および原理的誤差が含まれることから、シミュレーションによって混合度など詳細に求めた線図をもとに設計の方が確かだと考えられる。

ここで、本章において有効性を実験によって示し考察してきた屈曲型マイクロミキサーについて、Aoki らの提案したその提案指針³⁾をあらためて紹介し、具体的な設計変数

決定の手順を説明する。

屈曲型マイクロミキサーを反応器として用いる場合、流路形状に対する要求は、流体の混合度による反応選択の操作と、反応温度による反応選択の操作のふたつに大別できる。設計パラメータとして、前者は流体セグメント W 、後者は比表面積 A あるいは代表径 D となる。一般に、反応系に応じて、拡散距離を代表する値である流体セグメントサイズ W には最適値が存在することが明らかになっている⁷⁾。また、目的生成物収率は、反応熱除去のための伝熱速度に大きく左右されるため、反応系に応じて流路の比表面積 A 、すなわち流路の代表径 D が決まる。よって、反応系が決まればこれら W 、 D の設計パラメータが定まることになる。

また、屈曲角、衝突角は大きいほど良いと本章を通して述べてきたが、マイクロ流路は既存のマクロフローの一部を置き換える形で使用されることが多く、流路の構造上制約ができてしまうと考えられる。そのため、これら屈曲角、衝突角も設計条件となる。

これらのことを考慮した、Aoki らの提案するマイクロミキサー設計のフローチャートは図 1.15 のようになる。

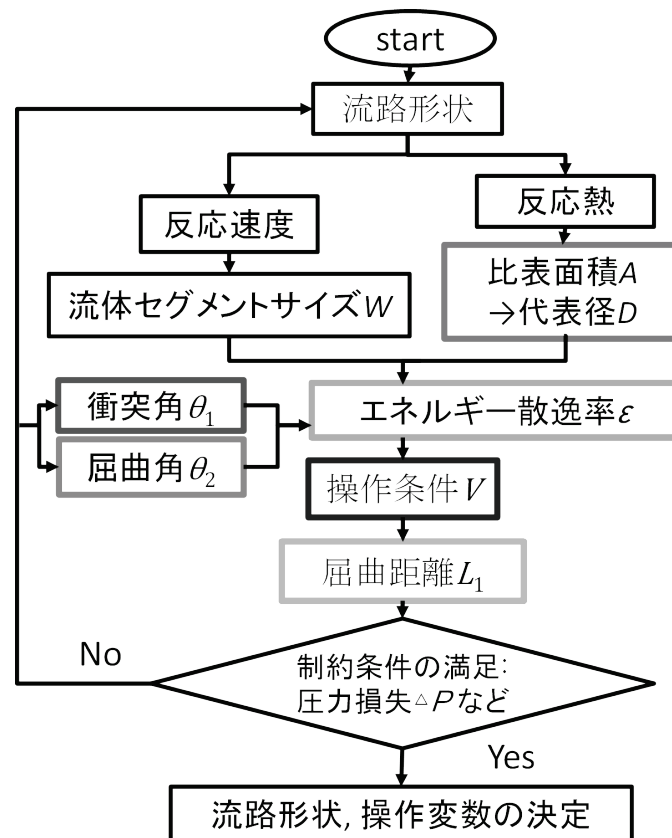


図 1.15 屈曲型マイクロミキサー設計フローチャート

設計手順は以下のようになる.

- ・ 目的の反応系の反応速度から流体セグメントサイズ W が, 反応熱除去のための伝熱速度から出口流路の水力相当径などの代表径 D の上限が設計条件として与えられる.
- ・ 流路構造の制約から衝突角 θ_1 , 屈曲角 θ_2 が設計条件として与えられる.
- ・ 式(1.18)のような関係から必要なエネルギー散逸率 ε が決定する.
- ・ 定まったエネルギー散逸率 ε のもとで D , θ_1 , θ_2 から流量 V が決定する.
- ・ V , D から速度助走距離の関係式(式(1.5)など)より衝突から屈曲までの距離の下限 L_1 が決定する.
- ・ 圧力損失 ΔP など制約条件を満たすまで以上の手順を試行する.

なお, 手順 4 番目のエネルギー散逸率 ε に関わる設計変数の選び方に関して, あらかじめ線図を作製し, 圧力などの制約条件の範囲で各設計変数の値を選ぶということをもよい. 例えば, 図 1.16 に動粘度 $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の場合の式(1.19)より得られるコルモゴロフ長さ¹⁾とエネルギー散逸率の関係を示し, 図 1.17 にアスペクト比 1 の断面 (正方形) の矩形流路における屈曲部でのエネルギー散逸率に対する必要な流量とその屈曲部での圧力損失を流路径ごとに示す. 混合性能と流体セグメントサイズを式(1.18)のように関係付けたうえで, 必要な流体セグメントよりも小さなコルモゴロフ長さを設定し, 許容できる圧力損失 ΔP に注意しながら, 対応する設計変数(ここでは流量と流路径)を選ぶ.

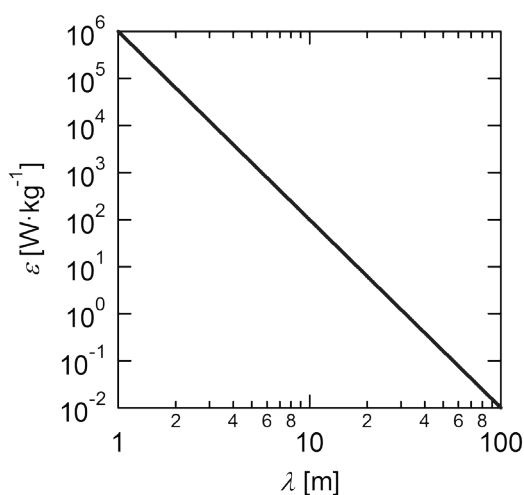


図 1.16 コルモゴロフ長さ¹⁾とエネルギー散逸率の関係(動粘度 $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

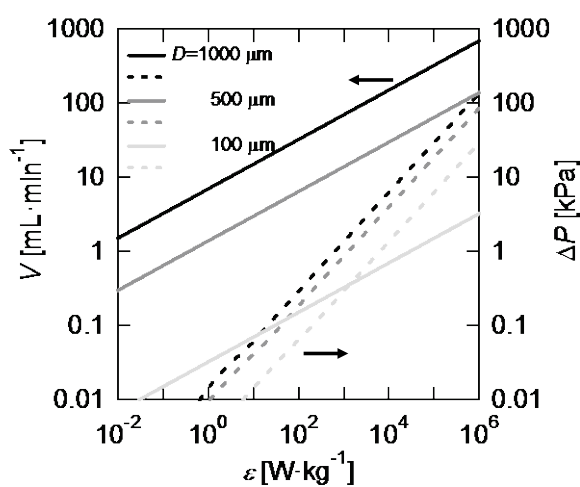


図 1.17 屈曲部のエネルギー散逸率と操作変数および圧力損失の関係

1.4 結言

本章ではマイクロ流路における 2 流体の衝突と流路の屈曲による混合高速化効果を実験的に検討した。その結果、これまで CFD シミュレーションから得られていたマイクロ流路内での混合における流体の衝突と流路の屈曲の有効性を実験から明らかにし、各変数の相関を整理することでマイクロミキサーの混合性能を正しく設計できることがわかった。特に、二流体の合流後に屈曲形状を設けた流路は屈曲部を設けない流路に比べて低流量かつ低圧力損失で必要な混合速度を達成できることを示した。また、屈曲点は衝突による流れの乱れが十分整う助走距離以降に設ければ効果的なことも実証した。さらに、この屈曲点を複数設けることでより低流量域から高い混合性能を得ることができた。以上の知見からマイクロミキサーの設計要素を示し、それに則ったデバイスを作製し実験からその有効性を確認した。

通常、マイクロミキサーは流路幅を縮小することで拡散距離を減少させて混合の高速化を図るが、本章では屈曲、衝突角を工夫した形状により、流路の縮小、大きな圧力損失を伴わずに混合性能が大きく向上できることを示した。したがって、屈曲部を含む衝突型マイクロミキサーは、流路縮小で操作性を損なうことなくハイスループットで混合性能を向上できる。以上より、本章で検証した設計指針は操作性、生産性の観点からも有用な提案といえる。

文献

- 1) Kockmann, N., T. Kiefer, M. Engler, and P. Woias, *Sens. Actuators, B*, **117**, 495-508 (2006).
- 2) Jeon, W., and C. B. Shin, *Chem. Eng. J.* **152**, 575-582 (2009).
- 3) Aoki, N., R. Umei, A. Yoshida, and K. Mae, *Chem. Eng. J.* **167**, 643-650 (2011).
- 4) Panić, S., S. Loebbecke, T. Tuercke, J. Antes, and D. Bošković, *Chem. Eng. J.* **101**, 409-419 (2004).
- 5) Schneider, M. -A., T. Maeder., P. Ryster, and F. Stoessel, *Chem. Eng. J.* **101**, 241-250 (2004).
- 6) Guichardon, P., and L. Falk, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4233-4243 (2000).
- 7) Aoki, N., and K. Mae, *Chem. Eng. J.* **118**, 189-197 (2006).
- 8) Ehrfeld, W., K. Golbig, V. Hessel, H. Lowe, and T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1075-1082 (1999).
- 9) 渡辺 敬三; 流体力学—流れと損失, 丸善 (2002).
- 10) 水科篤郎TM, 荻野文丸; 輸送現象, P.56, 産業図書 (1981).
- 11) Bousinesq, J., *Comptes Rendus*, **113**, 9 and 49 (1891).
- 12) Middleman, S., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 78-83 (1974).

- 13) Matsuyama, K., K. Mine, H. Kubo, and K. Mae, *Chem. Eng. J.* **167**, 727-733 (2009).
- 14) Bałdyga, J., and R. Pohorecki, *Chem. Eng. J.* **58**, 183-195 (1995)

第 2 章 マイクロ流路の伝熱特性，制御性を利用した等温反応操作のためのマイクロリアクター設計指針の検討

2.1 緒言

マイクロリアクターに期待される性質のひとつに精密な反応温度の制御があげられる．その達成には反応流体を迅速に所望の反応温度まで昇温あるいは降温し，発熱反応の場合は反応熱の除去，吸熱反応の場合は反応熱の供給を迅速に行う必要がある．特にマイクロリアクターの場合，非常に高速な反応を対象にする場合が多いので，極めて迅速な熱の除去・供給が必要となる．本章では，高速反応において反応エンタルピーを補い反応器内を等温に保つための設計指針を提示する．前章で紹介した混合操作の分子拡散と同様，一般に空間スケールの微小化とともに流体体積あたりの面積すなわち比表面積が増大し，移動現象の完結時間が短縮される．したがってマイクロ流路内の伝熱操作においても迅速な熱交換が可能となる．移動流体に対する伝熱の際に境膜抵抗が発生するが，これは流体の物性および線速や流路幅などの流動状態に関わる．前章同様に圧力損失に起因する操作性の問題まで考慮すると，単に流路の微細化だけに終始せず，所望の熱移動速度が約束される範囲でハイスループット可能な設計をしたい．本章ではマイクロリアクターの定量的な設計法を示しつつ，CFD シミュレーションを用いてマイクロ流路内の伝熱特性と圧力損失の考察を行った．反応系の例として，発熱を伴う液相複合反応系，気相吸熱反応系を取り上げた．発熱を伴う液相複合反応系では，副反応を抑制して目的生成物の収率を向上することを目的とした．気相吸熱反応系では，迅速な与熱により，高い反応速度を維持することを目的とした．

2.2 マイクロリアクター等温操作のためのモデル化とその設計指針

固体表面から流体への伝熱速度を表す指標として熱伝達係数 h が用いられる. この値は流体の物性(密度 ρ , 粘度 μ , 熱容量 c_p , 熱伝導率 k), 流動状態(線速 v , 自然対流 or 強制対流, 層流 or 乱流), 伝熱面の形状(流路幅 d_h , 流路長 L , その他幾何学的因子)といった諸因子に依存し, 適用範囲を定めて様々な相関式が報告されている¹⁾. マイクロリアクターを用いた反応では, 多くの場合反応温度を一定に制御することを想定している. このため, 熱交換の際に冷媒・熱媒の温度はほぼ一定となるような条件下で操作される. そこで本章では, プレート型マイクロ流路での反応を想定して, 壁面温度 T_{wall} を一定とした平行二平板間の流動を対象とし, 反応の等温操作のための設計指針を提示する.

図 2.1 に対象とするプレート型マイクロ流路の模式図を示す.

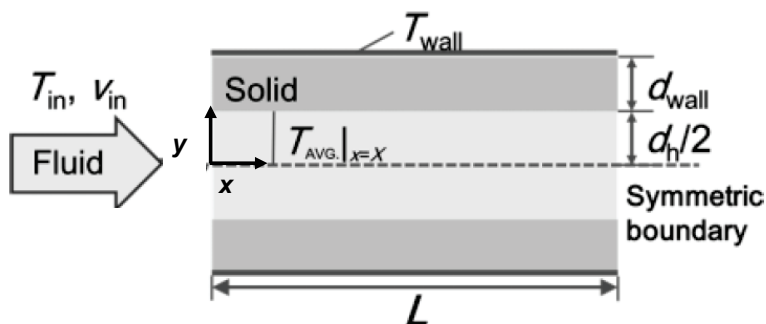


図 2.1 プレート型マイクロ流路のモデル化と座標軸の設定

これは厚さ d_{wall} , 長さ L , 外壁温度 T_{wall} の固体壁(Solid)が二枚設置されており, その流路幅 d_h を流体(Fluid)が線速 v_{in} , 温度 T_{in} で左端より x 方向に流動するというモデルである. 座標軸は原点を反応器入口の流路中央として, 図のように設定した. すなわち $x=0$ は Fluid 流入面, $x=L$ は流出面, $y=\pm d_h/2$ は内壁面である. 本章では, 反応熱を考慮した等温操作の設計を扱うが, 反応流体は $T_{\text{in}} = T_{\text{wall}}$ とあらかじめ目的の反応温度となった状態で供給することを前提とした.

なお, これは 2D モデルであり, 奥行き方向(すなわち紙面垂直方向)の流動や伝熱を無視できる場合の 3D モデルと同等である. 流路長 L は数十 cm 程度, $(d_h + 2d_{\text{wall}})$ は 2 mm 程度と想定しており, アスペクト比 $L/(d_h + 2d_{\text{wall}})$ は 50 から 500 である.

本章で説明する設計指針は,

- ・ 操作条件と伝熱特性との相関式の設定
 - ・ 伝熱速度と操作変数の関係を表すコンター図の作製
 - ・ 等温反応操作に必要な伝熱速度の計算
- の三段階に分けられる. 以下順に説明する.

2.2.1 操作条件と伝熱特性との相関式の設定

一般に設計に用いられる相関式は無次元化されている. 本章で重要となる伝熱性能を示すパラメータとして熱伝達係数 h があり, その無次元数での表現として対流による熱伝達と静止流体の熱伝導の比を表すヌッセルト数 Nu がある. これは流体の物性値, 流れの状態などに依存し, 一般に次式で与えられる¹⁾.

$$Nu = \frac{hd}{\lambda} = f(Re, Gr, Pr, Br, l_1/l_0, l_2/l_0, \dots) \quad (2.1)$$

ここで, λ は流体側の熱伝導度, d は代表径である. 右辺の関数内部の変数は順に, Re はレイノルズ数, Gr はグラスホフ数, Pr はプラントル数, Br はブリンクマン数, l_0 は流れ系の代表長さであり, l_1, l_2 は流路の形状を表す寸法である. Gr は自然対流に関わり, Br は流体内部の摩擦熱が無視できない場合に考慮する.

本章でのモデルでは層流かつ強制対流下の希薄なニュートン流体を扱う. したがって, 相関式の形は

$$Nu = f(Re, Pr, l_1/l_0, l_2/l_0, \dots) \quad (2.2)$$

と簡略化される. 前述のように, この形式の相関式も多数報告されているが, 本章では各無次元数を式(2.3)-(2.5)のように定義し, 式(2.6)の相関式を用いた²⁾³⁾.

$$Re = \frac{\rho_j v_{in} d_h}{\mu_j} \quad (2.3)$$

$$Pr = \frac{c_{p,j} \mu_j}{\lambda_j} \quad (2.4)$$

$$Nu = \frac{h}{\lambda_j} \quad (2.5)$$

$$Nu = \max \left(\frac{7.541}{2}, \frac{4 \left(\frac{1}{4} \right)^{\frac{1}{3}}}{3^{\frac{1}{3}} \Gamma \left(\frac{4}{3} \right)} \left[Re Pr \left[\frac{d_h}{L_T} \right]^{\frac{1}{3}} \right] \right) \quad (2.6)$$

ここで, 添字 j は物質種を表し, ρ_j は密度, μ_j は粘度, $c_{p,j}$ は比熱である. L_T は考慮すべき伝熱面の長さ, すなわち等温操作の対象とする, 反応器入口($x=0$)からの流路長さである. 式(2.5)で定義する Nu 中の h は $x=L_T$ での局所熱伝達係数であり, $y=0$ での流路中

央の流体温度と $y = d_h/2$ での内壁面の温度との差を推進力とみなしたときの、壁面-流体間の伝熱速度を表すための比例係数である。

式(2.6)は層流が十分に発達し、各物性値は一定かつニュートン流体の仮定のもとで導かれた平行平板間の流動における Nu の相関式である。この相関式は定数領域と関数領域からなり、 $1/4RePr(d_h/L_T) \gg 1$ の温度場の助走区間なら関数領域、 $1/4RePr(d_h/L_T) \ll 1$ の温度場が十分に発達した区間なら定数領域をとる。なお、この $RePr(d_h/L_T)$ は(液体の熱容量)/(対流熱伝達速度)の無次元数であるグレッツ数 Gz と関連付けられる¹⁾。気液の流体物性にもよるが、数百 μm 程度のマイクロ流路における熱伝達の場合 $d_h/L_T \ll 1$ となり、対象とする流路長さでは温度場が発達しているのではほぼ定数領域の値をとることになる。またこのとき $1/4RePr(d_h/L_T)$ の低下に伴い $\overline{Nu}(> Nu)$ は Nu に漸近し同一の定数領域の値をとることになる。いずれにせよ、局所熱伝達係数の相関式を用いれば安全側の伝熱設計となる。このほか、引用元の文献には非ニュートン流体、プラグ流、円管型流路における相関式も記載されており必要に応じて対象とするモデルに適した相関式を設定すればよい。また、想定する流路形状において実験あるいは CFD シミュレーションをおこなって式(2.6)のような相関式を作成してもよい。この相関式に基づいた設計の検証は 2.4 にて行う。また、矩形流路では代表径に水力相当径を用いることが多いが、本章では単純に流路幅 d_h を代表径としている。

2.2.2 伝熱速度と操作変数の関係を表すコンター図の作成

図 2.1 のモデルにおいて、体積あたりの伝熱速度 $Q_{\text{trans.}}$ は

$$\bar{U} = \frac{1}{\frac{1}{\bar{h}} + \frac{d_{\text{wall}}}{\lambda_{\text{wall}}}} \quad (2.7)$$

$$\Delta T = |T_{\text{cent.}} - T_{\text{wall}}| \quad (2.8)$$

$$Q_{\text{trans.}} = \left| \bar{U} \frac{2}{d_h} \Delta T \right| \quad (2.9)$$

で計算できる。ここで、 \bar{U} と \bar{h} はそれぞれ伝熱面 $0 < x < L_T$ での平均総括伝熱係数と平均熱伝達係数、 $T_{\text{cent.}}$ は図 2.1 中マイクロ流路の対称面(Symmetric boundary) $(x, y) = (X, 0)$ での温度である。本節冒頭で述べた通り、本章のモデルでは反応流体の初期温度 T_{in} を外壁温度 T_{wall} に等しい場合を考えている。したがって、式(2.8)はある x における流体温度と外壁温度 T_{wall} との最大の温度差、あるいは初期温度 T_{in} からの最大の温度変化という意味になる。

ここまで示してきた式(2.3)-(2.9)を用いて伝熱速度と操作変数の関係を表すコンター図を作製する。二次元グラフの性質上、二変数を自由変数として選ぶことになるが、本

章では例として入口における反応流体の線速度 v_{in} と流路幅 d_h を選択した。流体の物性は温度により変化するが, 等温制御を想定しているので, 操作温度での物性値で代表させた。 L_T は等温操作の対象とする入口からの伝熱面の長さであるが, 想定する反応流路の長さを与えてもよい。あるいは, 本章で想定するような数百 μm 程度のマイクロ流路では Nu は流速によらず一定となることが多く, 設計の安全側として定数領域の Nu を用いて計算してもよい。これについては2.4.2 および2.4.3 で考察する。そして, 反応流体の許容温度変化を, 本章では $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ として, 反応熱による反応流体の温度変化を 2 K 以内とする操作条件を示すコンター図を作製した。(すなわちコンター図作製の際は $\Delta T = 2 \text{ K}$ として計算) ここで, 式(2.8)について補足すると, 温度制御の対象とする流体の代表温度を流路での断面平均温度でなく, 壁からの伝熱に対して応答性の悪い $T_{cent.}$ とすることで確実に流体全体の温度変化を許容温度変化以下に抑えることができる。

例えば, Microsoft Excel®などのスプレッドシートに想定する操作条件の範囲と刻み幅で v_{in} , d_h を入力し, 式(2.3)-(2.9)を用いて各 (v_{in}, d_h) で $Q_{trans.}$ を出力するよう設定する。これをグラフ化すると設計用のコンター図となる。このとき各 (v_{in}, d_h) についての Re , Nu , \bar{h} , \bar{U} , $Q_{trans.}$ を別々のシートに出力しておくことで操作条件と伝熱特性との関係を考察する際に便利である。

なお, 壁厚さなし $d_{wall} = 0$ の場合での伝熱面 $(0 < x < X)$ における \bar{h} は次式で計算できる。

$$\begin{aligned}
 \bar{h}|_{x=X} &= \frac{\int_0^X h|_{x=X} dx}{X} = \frac{1}{X} \int_0^X \frac{q|_{x=X}}{T_{cent.}|_{x=X} - T_{wall}} dx \\
 &= \frac{1}{X} \int_0^X \frac{\rho_j c_{p,j} v_{avg.}|_{x=X}}{T_{cent.}|_{x=X} - T_{wall}} \frac{dT_{avg.}|_{x=X}}{dx} dx
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

この式では定常状態の下, 対流によって移動する熱流束 q と壁面-流体間の伝熱によって移動する熱流束 $h \times \Delta T$ が等しいとして局所熱伝達係数 h を求め, それを伝熱区間で平均化して平均熱伝達係数 \bar{h} を求めている。ここで, $v_{avg.}$ および $T_{avg.}$ はある位置 x での断面平均速度および断面平均温度である。なお壁厚さが存在する $d_{wall} > 0$ の場合でも, 式(2.10)の熱伝達係数を総括伝熱係数に置き換えて式(2.7)を用いれば熱伝達係数 \bar{h} が求まる。

2.2.3 等温反応操作に必要な伝熱速度の計算

2.2.2 の手順で作製したコンター図(後出の図2.8 または図2.10)に示される等高線の値すなわち単位体積当たりの伝熱速度 $[\text{W}/\text{m}^3]$ の値は, その等高線上での線速度および流

路幅で、かつ反応流体の T_{cent} の最大温度変化が許容限界 ΔT (本章では 2 K) となるところの伝熱速度である。つまり、発熱反応・吸熱反応にかかわらず、式(2.11), (2.12)から定まる必要な伝熱速度 $Q_{\text{trans.}}$ がコンター図に示される領域での設計条件によって実現でき、反応エンタルピーを補って流体の最大温度変化を $\pm \Delta T$ の範囲内に抑えることができるということである。別の言い方をすると、コンター図を用いて設計条件の読みとると、 Q_r の値となる等高線よりも下の領域 (原点を含む領域) の (v_{in}, d_h) を選ぶことになる。

$$Q_r = \sum_i r_i \Delta H_{r,i} \quad (2.11)$$

$$Q_{\text{trans.}} \geq |Q_r| \quad (2.12)$$

ここで添字 i は各反応式を表す。2.4 では式(2.12)右辺を入口部の反応熱 $Q_r|_{x=0}$ として設計を行った。

2.3 CFD シミュレーションの手法

設計指針の検証を CFD シミュレーションにより行った。CFD コードは市販の Ansys Fluent®(Ansys13.0)を用い、マイクロ流路内の物質・運動量・エネルギーに関する各保存式の計算を行った。このコードは有限体積法にて保存方程式を計算する。マイクロ流路内の精緻な流れのもとでの反応を想定するので、viscous model は Laminar とした。計算領域を直方体メッシュで離散化し流路幅 d_h について 1 μm あたり 1250 のメッシュ数とした。例えば、 $d_{\text{wall}} = 500 \mu\text{m}$, $d_h = 100 \mu\text{m}$ の計算領域を想定すれば総メッシュ数 750,000 となる。離散化数値計算の離散化スキームは運動量とエネルギーの保存式について 2 次精度風上差分法(Second order upwind)を、圧力と速度のカップリング方程式は SIMPLE 法を選択した。

2.3.1 相関式確認のための流動モデル

Nu 数の推算に式(2.6)を採用した。これは層流場が十分発達したという仮定のもとで導かれた式なので、マイクロ流路内の精緻な流れでも適用できると考えられるが、2.4.2 および 2.4.3 での流路設計で成立するかを確認するため、気液物性、温度、流路サイズを変数として CFD シミュレーションより数値的に解いて得られた値と比較した。表 2.1, 表 2.2 にシミュレーションに用いた流体物性および操作条件を示す。流体物性の比較として液体 (Liquid) と気体 (Gas) の二種類についてシミュレーションを行った。物性値は水と空気のものをを用いた。ただし、Gas ($T_{\text{in}} = 775 \text{ K}$) の場合は物性の温度依存性を考慮し

でシミュレーションを行った. 表 2.1 で示した物性はいずれも入口温度 T_{in} での値である. また, 流路スケールの違いとして micro スケールと macro スケールの二種類を比較した. 表 2.2 では層流状態の確認のため入口でのレイノルズ数 Re_{in} も記載している. なお, 本項の検証では, 流体のみの伝熱係数を確認するため $d_{wall} = 0$ とした.

表 2.1 相関式検証に用いた流体物性

流体	ρ [kg m ⁻³]	μ [Pa s]	λ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	c_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Liquid ($T_{in} = 350$ K)	998	0.001	0.6	4182
Gas ($T_{in} = 350$ K)	1.225	1.79×10^{-5}	0.0242	1006
Gas ($T_{in} = 775$ K)	0.458	3.51×10^{-5}	0.0227	3828

表 2.2 相関式検証に用いた操作条件と装置条件

流体	流路スケール	v_{in} [m s ⁻¹]	d_h [mm]	d_{wall} [mm]	L [m]	T_{in} [K]	T_{wall} [K]	Re_{in} [-]
Liquid	micro	0.1	0.8	0	0.1	350	325	79.9
($T_{in} = 350$ K)	macro	1	80	0	1	350	325	799
Gas	micro	0.1	0.8	0	0.1	350	325	54.8
($T_{in} = 350$ K)	macro	1	80	0	1	350	325	548
Gas ($T_{in} = 775$ K)	micro	0.1	0.8	0	1	775	500	10.4

2.3.2 設計指針検証に用いる発熱反応系

提案する設計指針の検証に発熱反応系として図 2.2 に示す Nagaki らが行った液相複合反応⁴⁾を取り上げた. この反応では, 二段階のマイクロミキサー, リアクターによる合成を経て目的生成物 α -Triphenylsilyloxiranyllithium (P) が生成される(図 2.2). まず, 一段目のリアクターで epoxyethyl-triphenyl-silane (A) と n -BuLi (B) が反応し, 中間生成物である 1-trimethylsilyl-1-triphenylsilylepoxo-ethane (R) と n -butane (R') が生成する. このとき, 中間生成物 R は熱的に非常に不安定であり, B との更なる副反応により副生成物 2-triphenyl-silyl-1-hexene (S) と Li_2O (S') が生じる. 続いて, 二段目のリアクターで中間生成物 R は塩基と反応し, 目的生成物 P が生成する. なお, 後述するが, この反応系に対してマイクロリアクターを用いた実験では温度 273 K では目的生成物 P の最大収率が 0.92 に達するのにに対し, 297 K では副反応が活発となり最大収率が 0.77 に低下すると報告されている. 本研究では二段目のリアクターでの反応による影響は無視し, R は塩基と反応して直接目的生成物まで反応が進むものと仮定し, 一段目のリアクターでの反応による中間生成物 R の生成に着目する.

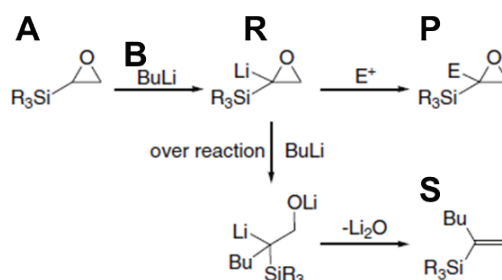


図 2.2 発熱反応系の概要

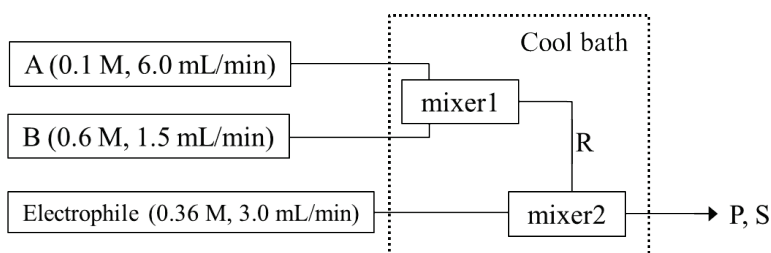
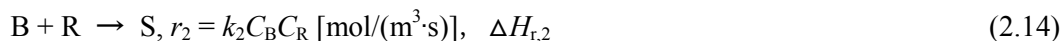


図 2.3 実験流路概略

この反応系について, Nagaki らの実験データをもとに反応速度解析を行った. 式(2.13), (2.14)に示す反応速度式を仮定し, 反応物質は入口において完全混合状態, 押し出し流れとして数値計算により実験データに合うように最小二乗法から反応速度定数を決定した.



その結果, 温度 $T=273\text{K}$ のとき反応速度定数は $k_1 = 40 \times 10^{-3} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_2 = 0.30 \times 10^{-3} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $T = 297 \text{ K}$ のとき $k_1 = 15 \times 10^{-3} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_2 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ となった(図 2.4). アレニウスプロットから k_1 , k_2 の頻度因子, 活性化エネルギーを求め, 表 2.3 の反応速度パラメータを得た. 副反応(式(2.14))の活性化エネルギーが主反応(式(2.13))の活性化エネルギーより大きいため, 高温になるほど中間生成物 R の収率 Y_R は低下する. また, この反応は強い発熱を伴うため, マクロバッチ反応器で高収率を得るためには 195 K と低温での操作が必要となる. 例えばマクロバッチ反応器において, それよりも高温の 273 K で本反応を行ったところ, 収率 $Y_R = 0.04$ と小さな値となり, 副生成物 S の収率が増加するという結果が報告されている. 一方, マイクロリアクターを用いることで反応熱の除熱を容易に行え, また, 滞留時間も非常に短く制御できるため, より高温, 高収率での操作が可能となる.

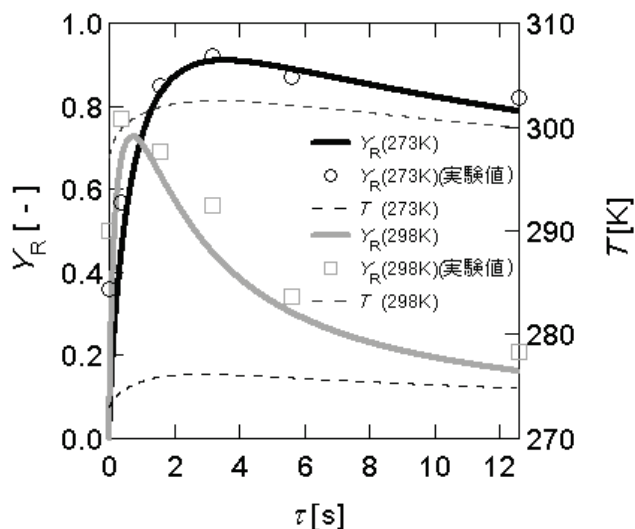


図 2.4 発熱反応系反応速度解析結果

表 2.3 発熱反応系反応速度パラメータ

反応式 i	k_{i0} [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	E_i [J mol^{-1}]	$\Delta H_{r,i}$ [J mol^{-1}]
1	2.807×10^3	27.55×10^3	-180×10^3
2	1.075×10^{11}	76.06×10^3	-280×10^3

得られた反応速度式をもとに高効率反応操作を実現するためのデバイス設計の指針を示す. 壁の外側の温度 T_{wall} を反応温度として 273 K と設定し, 位置や時間によらず一定とする. また, 反応流体は所望の反応温度で供給されるとして供給温度 $T_{\text{in}} = 273 \text{ K}$ とする. 中間生成物 R は反応温度 $T = 273 \text{ K}$ のとき最大収率 $Y_R = 0.92$ をとり, 図 2.5 に示すように T の増加とともに減少していく. ここでは温度上昇 $\Delta T \leq 2$ とし, $Y_R > 0.91$ を達成することを目標として設計を行った. 反応速度は流路入口で最も大きくなるため, 入口における発熱速度 Q_r を式(2.15)を満たすように制御すればよい.

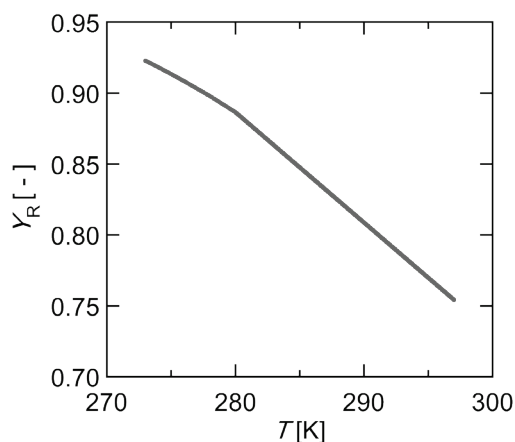


図 2.5 温度と収率の関係

$$Q_{\text{trans.}} \geq |Q_r| = |r_1 \Delta H_{r,1} + r_2 \Delta H_{r,2}| \quad (2.15)$$

これより, (2.6),(2.9),(2.15)式を用いて必要な伝熱速度, ここでは除熱速度の $Q_{\text{trans.}}$ を求めることができる. なお, コンター図作製に必要な諸物性および初期条件を表 2.4, 2.5 に記載した. ここでの計算では液体の物性を Liq-mixed として与えた.

この式から入口部の反応熱 Q_r は約 30 MW/m³ となり, これ以上の伝熱速度を実現できる反応器設計をすることになる.

表 2.4 コンター図作成に使用する発熱反応系諸物性

物質種 j	$c_{p,j}$ [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	D_i [m ² s ⁻¹]	λ_j [W m ⁻¹ K ⁻¹]	μ_j [Pa s]	ρ_j [kg m ⁻³]
Wall (steel)	502	-	16.27	-	8030
Liq-mixed	4182	1×10 ⁹	0.6	0.001	998.2

表 2.5 発熱反応系初期条件など

	モル比	モル濃度 C_A [mol m ⁻³]	$T_{\text{wall}}, T_{\text{in}}$ [K]	総滞留時間 τ [s]	d_{wall} [μm]
発熱反応系	A/B/R/S =1/2/0/0	74.65	273	5	500

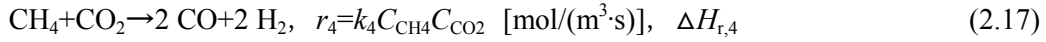
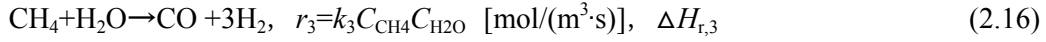
また, 設計指針検証のための CFD シミュレーションでの詳細な数値計算に用いる流体物性を表 2.6 に示す. その他の初期条件は表 2.5 に従う.

表 2.6 CFD シミュレーションに用いる発熱反応系諸物性

物質種 j	$c_{p,j}$ [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	D_i [m ² s ⁻¹]	H_j [J mol ⁻¹]	m_j [kg mol ⁻¹]	λ_j [W m ⁻¹ K ⁻¹]	μ_j [Pa s]	ρ_j [kg m ⁻³]
Wall (steel)	502	-	-	-	16.27	-	8030
A	4182	1×10 ⁻⁹	100×10 ³	9982	0.6	0.001	998.2
B	4182	1×10 ⁻⁹	0	1664	0.6	0.001	998.2
R	4182	1×10 ⁻⁹	0	11.646	0.6	0.001	998.2
S	4182	1×10 ⁻⁹	-280×10 ³	13.310	0.6	0.001	998.2

2.3.3 設計指針検証に用いる吸熱反応系

吸熱反応系として(2.16)式に示すメタンの水蒸気改質反応を取り上げる.



本反応は工業的な水素製造法のひとつである. また, 緒論で述べたように, 本研究では GTL プロセスのコンパクト化も視野に入れており, 改質装置のコンパクト化の可能性を確かめるためにも吸熱反応系として採用した. メタン改質反応は大きな吸熱反応であるため, 反応を持続させるためには外部から熱を供給しなければならない.

ここでは大きな吸熱反応の例として, 図 2.6 に逆反応を無視した改質反応における反応流路内の温度分布の例を示す⁵⁾. 反応条件は反応管壁面の温度を 800 °C(1073 K)とし, 原料 S / C 比を 4, 圧力 1atm とする. $d_h = 2 \text{ cm}$ の流路では吸熱反応により反応器入口付近で 950 K 以下まで急激に温度が低下している. 温度の低下により反応速度が低下し, 反応器長さが増大する. 一方, $d_h = 200 \text{ }\mu\text{m}$ の流路においては温度がほとんど変化していない. したがって高い反応速度を維持できるため, 反応器長さを短縮でき, 効率的な反応操作が可能となる. 線速を等しくした場合, メタン反応率 $x_{\text{CH}_4} = 0.98$ を得るために, $d_h = 2 \text{ cm}$ のときには流路長 4.1 m 必要であるのに対し, $d_h = 200 \text{ }\mu\text{m}$ のときには流路長 0.91 m となる. この結果は $d_h = 200 \text{ }\mu\text{m}$ の反応器では $d_h = 2 \text{ cm}$ の場合に比べて反応器のサイズを 20 %程度まで縮小できることを示している.

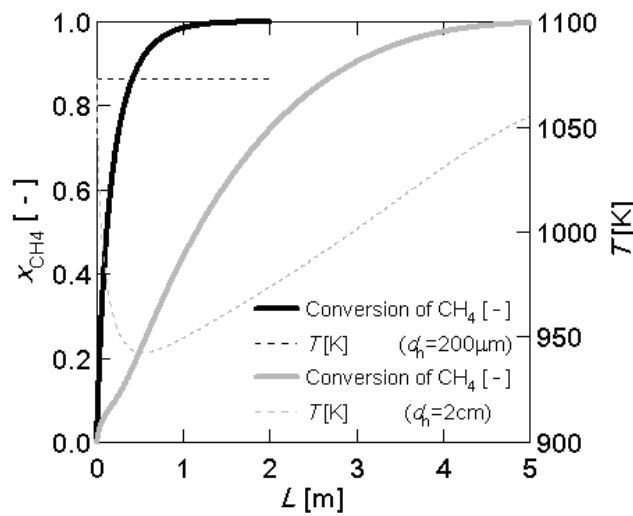


図 2.6 吸熱反応系における温度と反応率の流路スケールでの比較(線速 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

この反応系を用いて CFD シミュレーションを行うにあたり，式(2.16)-(2.17)の速度パラメータは表 2.7 の値を用いた．これは Ni/アルミナ系触媒を用いて反応実験から解析して得た値である．反応熱は 973 K における値を載せている．

表 2.7 吸熱反応系反応速度パラメータ

反応式 i	k_{i0} [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	E_i [J mol^{-1}]	$\Delta H_{r,i}$ [J mol^{-1}]
3	3.515×10^5	81.60×10^3	227×10^3
4	9.641×10^5	79.85×10^3	261×10^3

前節の発熱反応系と同様に得られた反応速度式をもとに高効率反応操作を実現するためのデバイス設計の指針を示す．壁の外側の温度 T_{wall} を反応温度として 973 K に設定し，位置や時間によらず一定とする．また，反応流体は所望の反応温度で供給されるとして供給温度 $T_{\text{in}} = 973 \text{ K}$ とする．ここでも温度上昇 $\Delta T \leq 2$ とし，反応温度すなわち反応速度の維持を目標として設計を行った．

コンター図作製に必要な諸物性および初期条件を表 2.8, 2.9 に示す．ここでの概算ではガスの物性を Gas-mixed として与えた．これらの条件では入口部の反応熱 Q_r は 27.5 MW/m^3 となり，これ以上の伝熱速度が得られる反応器設計をすればよい．また，CFD シミュレーションでの詳細な数値計算に用いる流体物性はあらかじめソフトウェアの Fluent® に用意されているものを使用した．その他の初期条件は表 2.9 の通りである．

表 2.8 コンター図作成に使用する吸熱反応系諸物性

物質種 j	$c_{p,j}$ [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]	D_i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	λ_j [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	μ_j [Pa s]	ρ_j [kg m^{-3}]
Wall (steel)	502	-	16.27	-	8030
Gas-mixed	1500	2×10^{-4}	0.02	2×10^{-5}	0.3

表 2.9 吸熱反応系初期条件など

	モル比	モル濃度 C_{CH_4} [mol m^{-3}]	$T_{\text{wall}}, T_{\text{in}}$ [K]	総滞留時間 τ [s]	d_{wall} [μm]
吸熱反応系	$\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ /steam/Ar=1/0/0/0/5/3	1.26	973	0.075	500

2.4 結果と考察

2.3 節で説明した条件を用いて提案した設計指針の検証を行う。また, 提案法により作製したマイクロデバイス設計のためのコンター図をもとにマイクロ流路の特性について考察を行う。

2.4.1 ヌッセルト数相関式の確認

相関式(2.6)とシミュレーション結果から算出したヌッセルト数の比較を図 2.7 に示す。

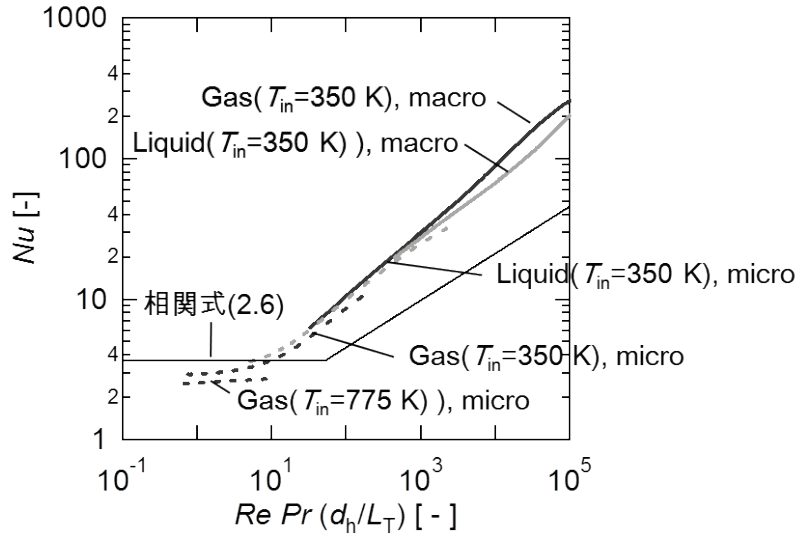


図 2.7 流動条件と Nu 数の関係

図 2.7 より数値計算から熱伝達係数を求めた場合でも, 理論相関式と概ね一致することがわかる。気体物性でのマイクロスケールでの Nu が相関式(2.6)を用いると高めの値に計算されてしまうが, そのような相関式との誤差を考慮する場合は式(2.2)に基づき次式,

$$Nu = A Re^B Pr^C \left[\frac{d_h}{L_T} \right]^D \quad (2.13)$$

に対してシミュレーションや実験などから得たデータで A, B, C, D のパラメータフィッティングをおこない相関式を作成してもよい。

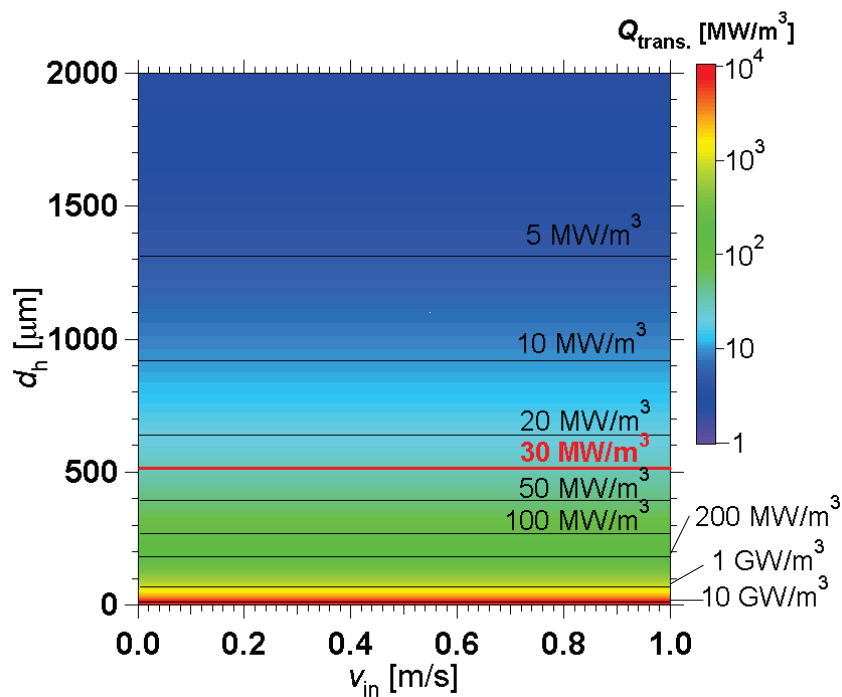
以下, 各反応系に対して相関式(2.6)に基づく設計用コンター図を作成し議論していく。

2.4.2 液相発熱反応系での設計指針検証

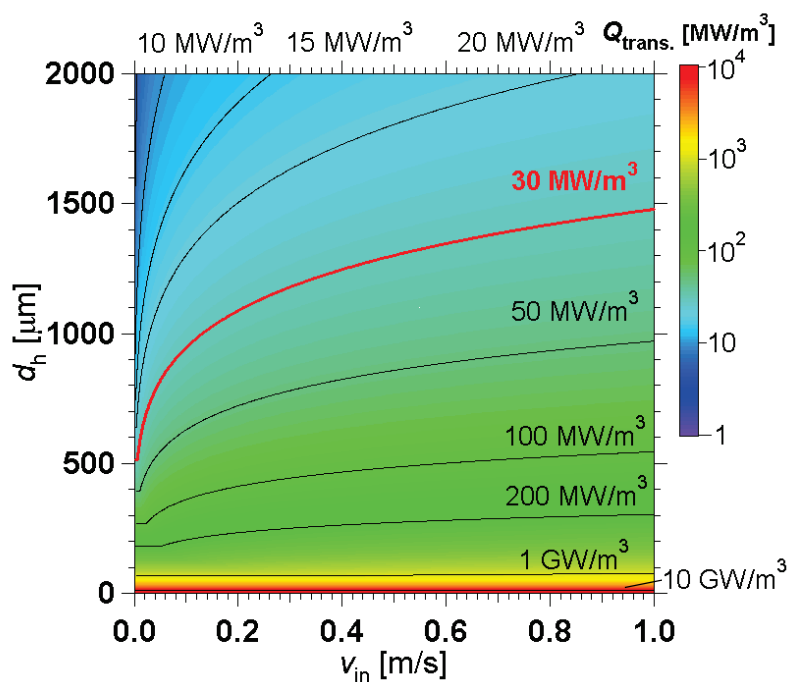
図 2.8 は 2.3.2 で示した発熱複合反応系におけるリアクター壁面温度 T_{wall} と流路中央の流体温度 T_{cent} との温度差が 2 K の場合の流速 v_{in} 、流路幅 d_h と伝熱速度 $Q_{\text{trans.}}$ の関係を示すコンター図である。この反応系では、流路入口での発熱速度 $-Q_r$ が 30 MW/m^3 となるため、 $Q_{\text{trans.}}$ がこの絶対値以上となる条件で操作すれば温度上昇 2 K 以内での操作が可能となる。つまり、図 2.8 中の $Q_{\text{trans.}} = 30 \text{ MW/m}^3$ となる等高線よりも下の領域で操作すればよい。例えば今回の場合、等高線はほぼ $(v_{\text{in}}, d_h) = (0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 520 \text{ } \mu\text{m})$ を通るので $d_h \leq 520 \text{ } \mu\text{m}$ とすれば確実に $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ の等温操作が可能であり、 Y_R の最大収率を得られる。

なお、図 2.8(a) は式(2.6)の定数領域の Nu を用いて計算した場合で、図 2.8(b) は CFD 計算上で $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ が実現できていた操作条件 $(v_{\text{in}}, d_h) = (1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 1480 \text{ } \mu\text{m})$ の点を $Q_{\text{trans.}} = 30 \text{ MW/m}^3$ の等高線が通るように $L_T = 200 \text{ } \mu\text{m}$ と与えた場合である。前者は Nu 数が強制対流伝熱における下限値であるため、設計の安全側として、ある伝熱速度 $Q_{\text{trans.}}$ を任意の線速において得られるように流路幅がもっとも小さくなるように計算されている。なお、 L_T を総滞留時間 5 s、線速 $v_{\text{in}} = 0.1 \text{ m/s}$ のときの流路長 0.50 m と与えた場合も同様のコンター図となった。一方で、反応流体の処理量を向上するためには少しでも大きな流路幅が望ましく、操作上許容できる流路幅を定量的に判断するためにはできるだけ正確に反応がメインで起こる領域、すなわち等温操作の対象とする領域 L_T を与えたい。後者の図 2.8(b) は CFD シミュレーションの計算結果と整合性がとれるように L_T を定めたコンター図であり、線速の増加とともに許容できる流路幅 d_h も大きくなる様子がわかる。

さて、コンター図による検討結果から得られた設計条件をもとに CFD シミュレーションをおこない、 $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ の等温操作が実現できるか検証した。 $d_h = 520 \text{ } \mu\text{m}$ において $Q_{\text{trans.}} = 30 \text{ MW/m}^3$ が得られるので、設計変数として $(v_{\text{in}}, d_h) = (0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 500 \text{ } \mu\text{m})$, $(0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 2000 \text{ } \mu\text{m})$ の 2 点を選びその結果を図 2.9 に示した。ここでの温度は流路中心部の温度 $T_{\text{cent.}|x=X}$ である。反応温度が最大となる滞留時間 τ は $(v_{\text{in}}, d_h) = (0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 500 \text{ } \mu\text{m})$ で 0.293 s、 $(v_{\text{in}}, d_h) = (0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 2000 \text{ } \mu\text{m})$ で 1.12 s であり、両者とも $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ に収まっており両者ともにわずかに約 2.75 s で $Y_R > 0.91$ を達成できることが確認できた。 $(0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 2000 \text{ } \mu\text{m})$ における伝熱速度は計算上 12 MW/m^3 にも関わらず $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ が達成できているが、理由として反応熱 Q_r の定義の仕方、 Nu 推算のための相関式の誤差などが考えられる。これらの設計条件の候補が複数ある場合も安全側の小さな Nu となる設計の値を設定することが重要といえる。このようにして発熱を伴う複合反応系におけるデバイス設計の指針を示すことができた。



(a) Nu を定数領域とした場合



(b) $L_T = 200 \mu\text{m}$ とした場合

図 2.8 発熱反応系における設計変数と伝熱速度の関係を示すコンター図

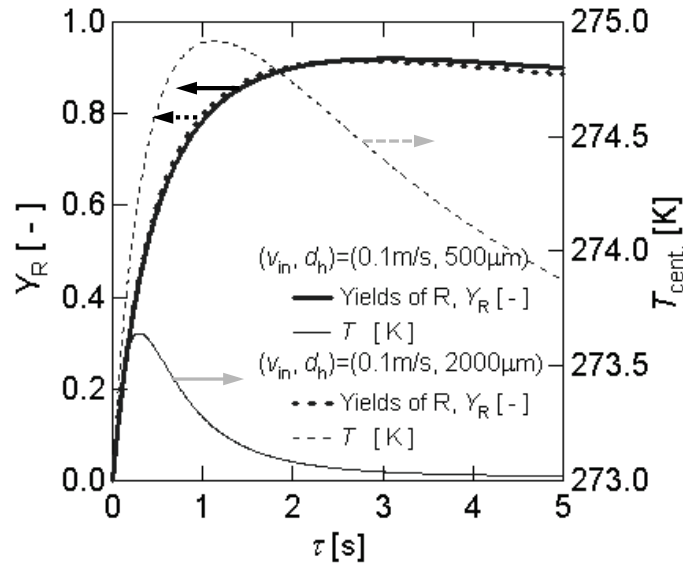


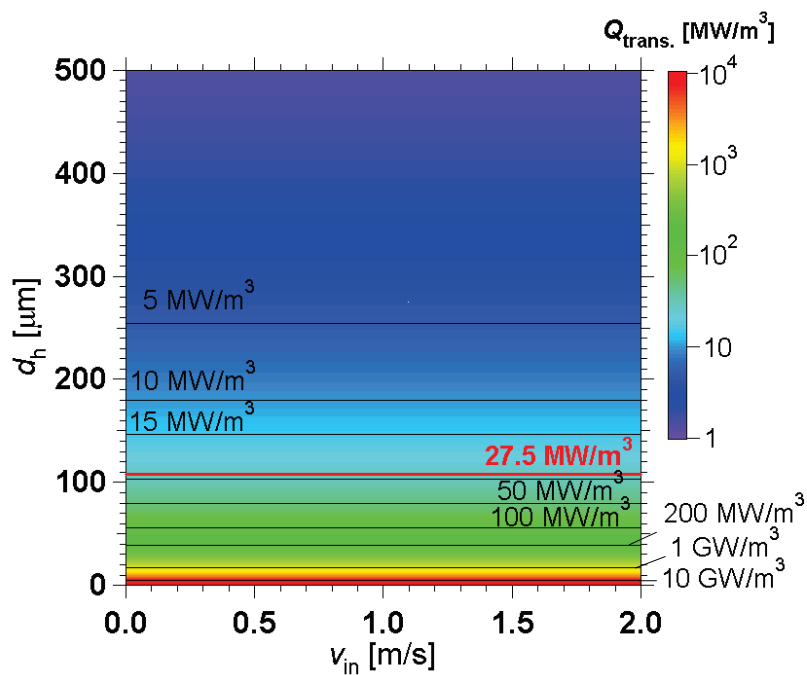
図 2.9 液相発熱反応系における反応状態の経時変化

2.4.3 気相吸熱反応系での設計指針検証

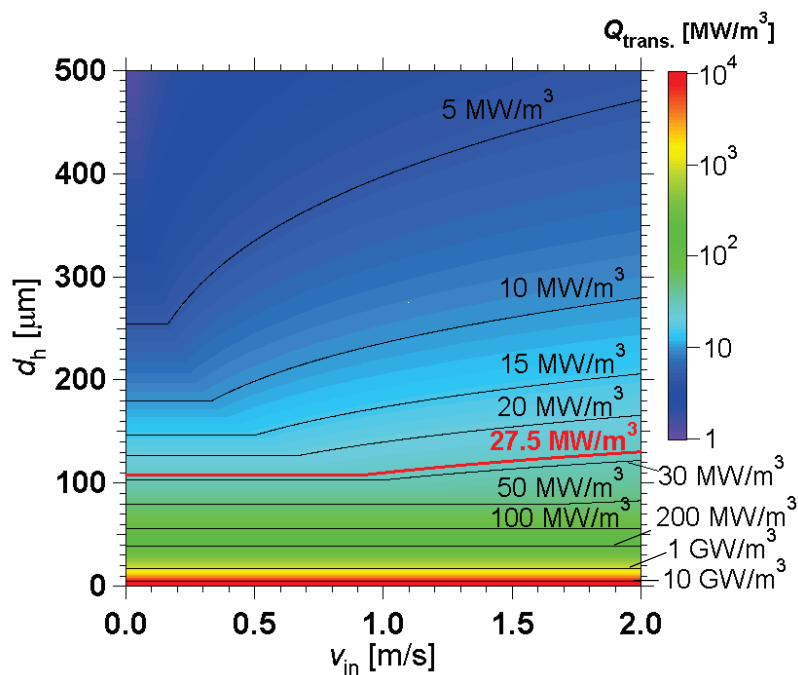
図 2.10 に 2.3.3 で示した吸熱反応系における流速 v_{in} 、流路幅 d_h と伝熱速度 Q_{trans} の関係を示す。本反応系では、流路入口での吸熱速度 $Q_r = 27.5 \text{ MW/m}^3$ となり、 $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ の操作のためには図 2.10 中の $Q_{trans} = 27.5 \text{ MW/m}^3$ の等高線よりも下の範囲の設計変数を選ぶことになる。今回の場合、等高線が $(v_{in}, d_h) = (0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 104 \text{ } \mu\text{m})$ を通ることから、 $d_h \leq 104 \text{ } \mu\text{m}$ とすれば $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ の等温操作ができることになる。

また、ここでも前項と同様に補足すると、図 2.10(a)は式(2.6)の定数領域の Nu を用いて計算した場合で、図 2.10(b)は CFD 計算で $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ が実現できていた操作条件 $(v_{in}, d_h) = (2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 125 \text{ } \mu\text{m})$ の点を $Q_{trans} = 27.5 \text{ MW/m}^3$ の等高線が通るように $L_T = 4 \text{ } \mu\text{m}$ と与えた場合である。なお、前者については総滞留時間 $0.75 \times 10^{-3} \text{ s}$ 、線速 $v_{in} = 0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ のときの流路長 0.0375 m と与えた場合も同様のコンター図となった。また、後者は CFD シミュレーションの計算結果と整合性がとれるように L_T を定めたコンター図である。

コンター図から得られた設計条件をもとに CFD シミュレーションをおこない、 $\Delta T \leq 2 \text{ K}$ の等温操作を検証した。設計変数として Q_{trans} が約 27.5 MW/m^3 となる $(v_{in}, d_h) = (0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 100 \text{ } \mu\text{m})$ と伝熱速度が低い $(0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 500 \text{ } \mu\text{m})$ の 2 点の結果を図 2.11 に示す。反応温度が最小となる滞留時間は $(0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 100 \text{ } \mu\text{m})$ で $0.375 \times 10^{-3} \text{ s}$ 、 $(0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 500 \text{ } \mu\text{m})$ で $4.47 \times 10^{-3} \text{ s}$ であり、十分な伝熱速度が得られる前者の設計変数では $\Delta T \leq 2$ を維持できる一方、後者の設計変数では $Q_{trans} \cong 2.8 \text{ MW/m}^3$ であり温度が 60 K ほど低下した。メタ



(a) Nu を定数領域とした場合



(b) $L_T = 4 \mu\text{m}$ とした場合

図 2.10 気相吸熱反応系における設計変数と伝熱速度の関係を示すコンター図

ン反応率 95 %に到達する滞留時間が(0.5 m·s⁻¹, 100 μm)で 58.1×10⁻³ s, (0.5 m·s⁻¹, 500 μm)で 69.5×10⁻³ s となっており, この場合設計指針に従うと流路長にして約 80%に短縮できている. このように吸熱反応系においてもデバイス設計の指針を示すことができたといえる.

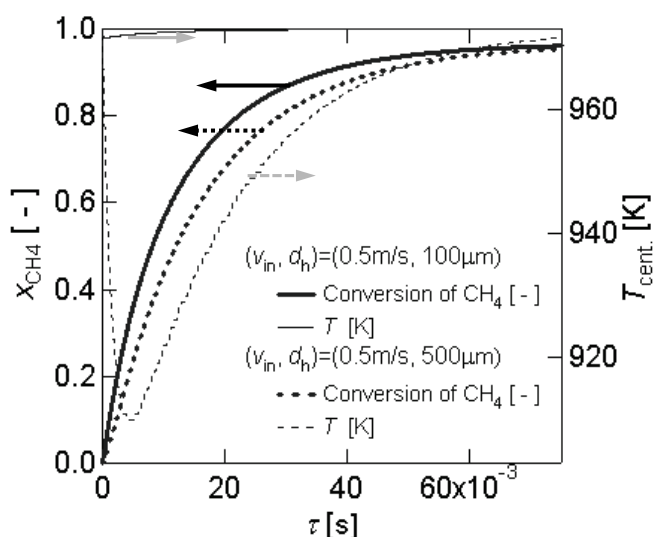


図 2.11 吸熱反応系における反応状態の経時変化

2.4.4 提案法を通して得たマイクロ流路内現象の知見

本項では 2.4.2, 2.4.3 で作成したコンター図(図 2.8, 2.10) などからマイクロ流路の伝熱特性を定量的に考察する.

$Q_{trans.} = 30 \text{ MW/m}^3$ となる式(2.6)の定数領域に注目すると, 液相である発熱反応系と気相である吸熱反応系ではそれぞれ 520 μm, 99 μm である. 発熱反応か吸熱反応かによる違いは熱の流れる向きだけで伝熱速度に与える影響はなく, これは気液の物性の違いによるものである. 表 2.4, 2.8 の各物性値に注目すると, 式(2.6)の定数領域において伝熱速度に大きく影響する物性は熱伝導度 λ である. 総括伝熱係数は d_h にも依存するため伝熱速度は熱伝導度と比例関係とはならないが, 壁厚さ $d_{wall} = 500 \text{ μm}$ とした今回の場合, 図 2.8 の $d_h = 500 \text{ μm}$ 付近では流体部分の伝熱抵抗の割合が約 88%となり. 図 2.9 の $d_h = 100 \text{ μm}$ 付近では流体部分の伝熱抵抗の割合が約 97%である. 流体の熱伝導度が伝熱に与える影響は気相の方が大きいといえる. このことから, 気相の伝熱抵抗は大きく, マイクロ流路化による伝熱促進の効果が高いとわかる.

また, 式(2.6)の定数領域では壁厚さ $d_{wall} = 0$ のとき伝熱速度が d_h の二乗に反比例する. 図 2.8(b), 図 2.10(b)ともに線速によらず定数領域となるのは $d_h = 100 \text{ μm}$ 以下だが, $d_{wall} = 500 \text{ μm}$ の壁面の伝熱抵抗も考慮すると伝熱速度は単純に d_h の二乗に反比例しない.

液相では $d_h = 100 \mu\text{m}$ で流体部の伝熱抵抗の割合が 58.9% となり $Q_{\text{trans.}} = 534 \text{ MW/m}^3$, $d_h = 10 \mu\text{m}$ では伝熱抵抗が 12.5% で $Q_{\text{trans.}} = 11 \text{ GW/m}^3$ にもなり流路幅 d_h のサイズによって伝熱性能が大きく変化する. また, 気相ではすでに述べたように $d_h = 100 \mu\text{m}$ で流体部の伝熱抵抗の割合が 97% で伝熱速度は 30 MW/m^3 だが, $d_h = 10 \mu\text{m}$ でも伝熱抵抗が 81%, 伝熱速度が 2.4 GW/m^3 と壁面の抵抗にあまり影響を受けない. なお, $d_h = 100 \mu\text{m}$ における総括伝熱係数は液相で 130 kW/m^2 , 気相で 0.74 kW/m^2 とマクロスケールと比較しておよそ 10-100 倍となる. このような考察から, 流体物性に即した壁厚さや流路幅の上限および取り扱える反応系の選定が可能になる.

次に, 線速による伝熱速度の変化に注目する. 図 2.8(b), 図 2.10(b)ともに流路幅が大きいとき, 等伝熱速度線の密度は非常に小さくなる. すなわち線速による伝熱速度への影響が式(2.6)の関数領域において非常に小さくなる. 例えば, $(v_{\text{in}}, d_h) = (0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 2000 \mu\text{m})$ から $(0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 2000 \mu\text{m})$ の変化は $Q_{\text{trans.}}$ の 10 MW/m^3 から 15 MW/m^3 と伝熱速度の 20% の変化に相当する. これはマクロスケールでは大きな伝熱速度の向上を期待し難いことを示している. これに対して, マイクロスケールでは等伝熱速度線の密度が大きいため定数領域でも大きな伝熱速度が得られやすい.

なお, 温度変化の速度について述べると, 一般に等伝熱速度のもとでは冷却または昇温時の時間あたりの温度変化が気相は液相よりも 10-100 倍のオーダーで速い. これは表 2.4, 2.8 の各物性値に注目すると, 液相に比べて気相の熱伝導率 λ が $1/30$ となる一方で体積あたりの熱容量すなわち密度 ρ と比熱 c_p の積が 10,000 倍程度となるためである. この結果, 熱伝達係数の小さなマイクロ流路において, 例えば気相系の図 2.11(v_{in}, d_h) = $(0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, 500 \mu\text{m})$ では約 60 K の温度上昇を滞留時間数十ミリ秒オーダーで可能なことがわかる.

2.5 結言

本章では大きい発熱あるいは吸熱を伴う反応系における等温操作のための基本的なマイクロ流路の設計法を提案し, CFD シミュレーションによって提案法の検証を行った. 反応器として平板間の流体流れの 2 次元モデルを設定した. 流動・物性条件を表す Re 数・ Pr 数と伝熱特性を表す Nu 数との関係式と, 反応流体の初期発熱(吸熱)速度から等温操作に必要な設計条件, 操作条件が得られる. 本章では, 伝熱速度と流路幅および線速の関係をコンター図として表した. そのコンター図をもとに液相発熱反応系では流路幅が $100 \mu\text{m}$ 以下になると流路幅の二乗に反比例して伝熱速度が極端に大きくなること(およそ 10 GW/m^3)やマイクロスケールでは線速によらず伝熱速度が一定に保たれることを示した. また, 与えた設計条件で指定の温度変化(本研究では 2 K 以内)に抑えた等温操作が可能であることを CFD 計算により確認した. 同様に, 気相吸熱反応系としてメタン改質反応の場合において提案した設計法の有効性を確認し, マイクロ流路では

報告例が少ない気相かつ吸熱の反応系においても提案指針に従えば等温操作ための定量的な設計が可能であることを確認した。また、同程度の発熱速度をもつ気相反応と液相反応の流路を比較したところ、気相反応の方が、伝熱速度向上のために流路幅を小さくする必要があることが示された。

文献

- 1) 化学工学会; 化学工学便覧, 改訂 7 版, 第 2 章, 丸善出版 (2011).
- 2) Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N.; Transport Phenomena, Second Edition, p431, Wiley, Inc., USA (2002).
- 3) Valstar, J. M., and W. J. Beek, *De Ingenieur*, **75**, No.1, Ch.1-7 (1963).
- 4) Nagaki, A., Takizawa, and E., Yoshida, J., *Chem. Lett.*, **38**, 486-487 (2009)
- 5) 沢田将志; マイクロ流路の伝熱特性, 制御性を利用した高効率反応操作の可能性検討, 修士論文 (平成 23 年度).

第 3 章 両壁面触媒装填プレート型リアクター におけるメタン改質反応操作の検討

3.1 緒言

メタンの水蒸気改質は水素製造によく用いられる反応である。今後の化石資源の逼迫とともに既存の石油化学プロセスとは異なる経路でマテリアル転換する技術の発展が求められる。したがって、改質反応においても単なる水素製造目的でなく、後段の FT 合成、DME 合成のような長鎖炭化水素の合成まで視野に入れて反応を操作することが必要とされる。このとき、改質後の合成ガスには相応しい組成があるとされ、FT 合成においては H_2/CO 比が 2 といわれている。通常の水蒸気改質反応では水素リッチな組成となるため、改質剤への二酸化炭素の添加や後段に CO 変性反応を設けることによって H_2/CO 比を調整している。本章ではマイクロ流路の構造とその伝熱性を考慮し、改質反応と CO 変性反応の工程の一段化、および温度制御による H_2/CO 比の制御を目的とした新規の両壁面触媒装填プレート型リアクターを提案し、CFD シミュレーションによりその性能の検討を行った。

3.2 メタン改質反応の反応速度解析

3.3 で説明する CFD 計算を用いた提案反応器の性能評価に先立ち、メタン改質反応の反応速度解析を行うことで、本章で検討する適用範囲の反応速度パラメータを得た。

3.2.1 実験方法

図 3.1 に反応実験に用いた装置を示す。改質剤としてスチームと二酸化炭素を供給し、希釈剤にはアルゴンを用いた。スチームは水を気化器に通して発生させた。反応器として直径 7 mm のフィルター付の石英管を用い、粒子径 0.3–1.0 mm の Ni/アルミナ系触媒

FCR-4-2® (SÜD CHEMIE 社)を詰めて充填型の管型反応器とした．触媒密度 ρ_{cat} は約 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ であり反応器に 1 g 充填した．反応系はメタン改質反応として，水蒸気改質反応および炭酸ガス改質反応の 2 種について反応実験を行った．原料のガス組成はそれぞれ $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/5/0/3, 1/0/3/5$ とした．ガス流量は標準状態での空間速度 $GHSV = 5000, 8000, 10000 \text{ h}^{-1}$ とし，反応温度は $400\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で行った．温度測定は触媒層に熱電対を接触させて測定し，触媒層温度を反応温度とした．反応器から排出される生成ガスはコールドトラップで水蒸気を除去し，Ar で希釈した後に Micro-GC (CP-4900, VARIAN Inc.)を用いて分析した．Micro-GC では TCD でガス成分の検出を行い，カラムには Molsieve 5Å と PoraplotQ を用いた．なお，反応前の触媒前処理として $5\%\text{H}_2(\text{Ar}$ 希釈)ガスを $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ， 80sccm の流量で還元を行った．

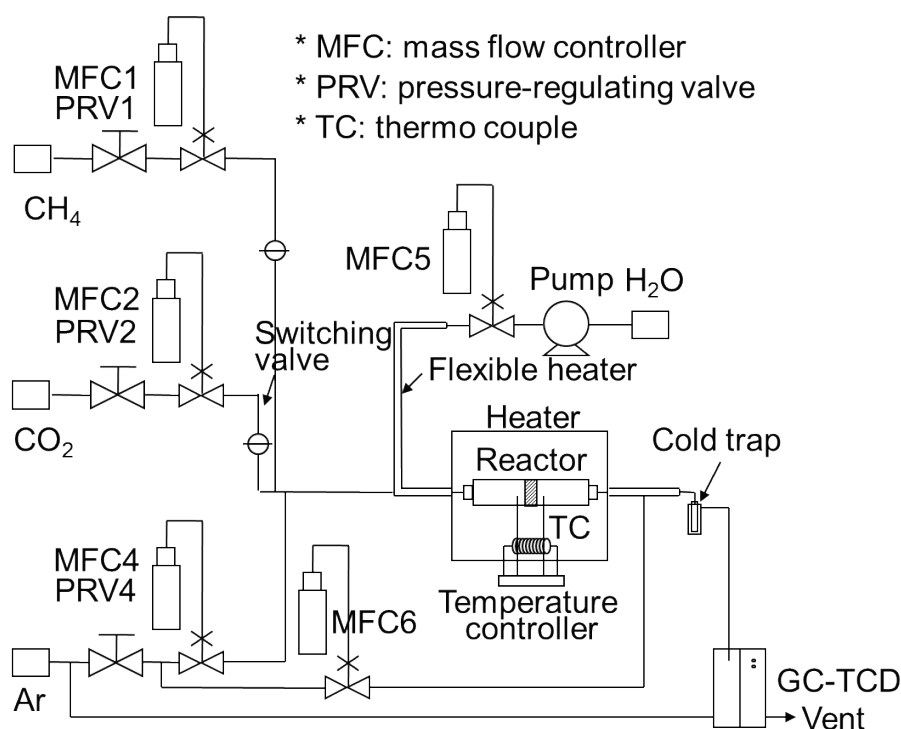


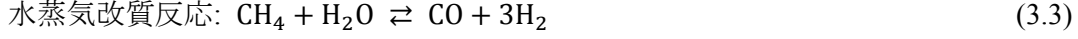
図 3.1 メタン改質反応の実験装置概略

3.2.2 解析方法

Ni/アルミナ系触媒による改質反応の文献¹⁾にならい仮定した速度式を積分法により解析した． $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度域では CO 変性反応は平衡に達していると仮定した．以下に水蒸気改質反応の速度解析に用いた式を示す．



$$K_{\text{eq,WGS}} = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = 9.23 \times 10^{-3} \exp(40.1 \times 10^3 / RT) [-] \quad (3.2)$$



$$r_{\text{SR}} = k_{\text{m,SR}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_{\text{eq,SR}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.4)$$

$$K_{\text{eq,SR}} = \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.0 \times 10^6 \exp(-26.2 \times 10^3 / T + 38.9) [\text{Pa}^2] \quad (3.5)$$

ここで、添字 WGS, SR はそれぞれ CO 変性反応, 水蒸気改質反応, K_{eq} はここでは圧平衡定数である.

CO 変性反応の平衡関係と物質収支式を用いると, 各成分量の変化はひとつの成分量の変化が分かれば一意的に求まる. ここではメタンの量に注目した. メタン反応率を x_{CH_4} とすると反応速度は x_{CH_4} と速度定数 $k_{\text{m,SR}} [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ の関数となる.

$$r_{\text{SR}} = k_{\text{m,SR}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_{\text{eq,SR}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = k_{\text{m,SR}} f(x_{\text{CH}_4}) \quad (3.6)$$

ここで分圧からなる項は関数 $f(x_{\text{CH}_4})$ としてまとめた.

触媒充填量を $W_{\text{cat}} [\text{kg}]$, 入口モル流量を $F_{\text{CH}_4,0} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$ として管型反応器における設計方程式は次式で表される ²⁾.

$$r_{\text{SR}} \cdot dW_{\text{cat}} = F_{\text{CH}_4,0} \cdot dx_{\text{CH}_4} \quad (3.7)$$

これを積分し, 式(3.6)を用いると

$$\frac{W_{\text{cat}}}{F_{\text{CH}_4,0}} = \int_0^{x_{\text{CH}_4}} \frac{1}{r_{\text{SR}}} dx_{\text{CH}_4} = \frac{1}{k_{\text{m,SR}}} \int_0^{x_{\text{CH}_4}} \frac{1}{f(x_{\text{CH}_4})} dx_{\text{CH}_4} \quad (3.8)$$

と触媒重量と反応率の関係式が得られる. この式に触媒密度 $\rho_{\text{cat}} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$, 触媒層体積 $V_{\text{cat}} [\text{m}^3]$ と入口温度 $T_{\text{in}} [\text{K}]$ で補正した入口体積流量 $v_0 [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ を用いることで結局式 (3.12) に示す空間時間 $\tau [\text{s}]$ とメタン反応率を $x_{\text{CH}_4} [-]$ の関数に変換できる. $C_{\text{CH}_4,0} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ はメタンの初期濃度である.

$$v_0 = \left(GHSV \times \frac{T_{\text{in}}}{298.15} \right) \times V_{\text{cat}} \quad (3.9)$$

$$F_{\text{CH}_4,0} = v_0 C_{\text{CH}_4,0} \quad (3.10)$$

$$\tau = \frac{V_{\text{cat}}}{v_0} = 1 / \left(GHSV \times \frac{T_{\text{in}}}{298.15} \right) \quad (3.11)$$

$$\frac{\rho_{\text{cat}} V_{\text{cat}}}{v_0 C_{\text{CH}_4,0}} = \frac{1}{k_{\text{m,SR}}} \int_0^{x_{\text{CH}_4}} \frac{1}{f(x_{\text{CH}_4})} dx_{\text{CH}_4}$$

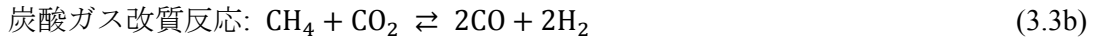
$$\Leftrightarrow k_{\text{m,SR}} \rho_{\text{cat}} \tau = C_{\text{CH}_4,0} \int_0^{x_{\text{CH}_4}} \frac{1}{f(x_{\text{CH}_4})} dx_{\text{CH}_4} = \text{Integral} \quad (3.12)$$

仮定した反応モデルが妥当であれば、式(3.12)より実験データから得た空間時間 τ と積分項 Integral は比例関係が成立する。この積分項 Integral はメタン反応率 x_{CH_4} と物質収支から計算できる。各実験温度において直線関係を確認し、傾きより式(3.12)の積分項にかかる係数を求めた。これより反応速度定数 $k_{\text{m,SR}}$ が得られる。

得られた $k_{\text{m,SR}}$ を $1/T$ [K] ごとにプロットすることで次のアレニウス式から頻度因子 $k_{\text{m},0,\text{SR}}$ [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] と活性化エネルギー E_{SR} [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] を決定できる。

$$\ln(k_{\text{m,SR}}) = \ln(k_{\text{m},0,\text{SR}}) - \frac{E_{\text{SR}}}{RT} \quad (3.13)$$

また、炭酸ガス改質反応の解析では式(3.3a)-(3.5a)を式(3.3b)-(3.5b)でおきかえ、同様の手順を用いて解析した。



$$r_{\text{DR}} = k_{\text{m,DR}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}^2}{K_{\text{eq,DR}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}} \right) [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.4b)$$

$$K_{\text{eq,DR}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}} = 1.0 \times 10^6 \exp(-30.7 \times 10^3 / T + 42.9) [\text{Pa}^2] \quad (3.5b)$$

ここで、添字 DR, WGS はそれぞれ炭酸ガス改質反応、CO 変性反応をあらわす。

3.3 CFD シミュレーションによる提案反応器でのメタン改質反応

3.3.1 提案反応器の概要とそのモデル化

提案した両壁面触媒装填プレート型リアクターの概略を図 3.2 に示す。

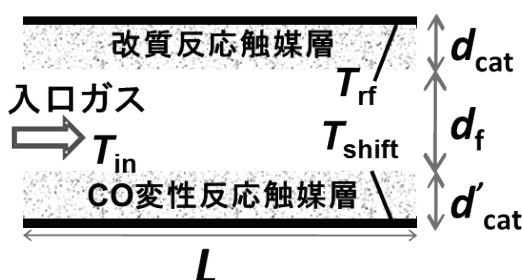


図 3.2 両壁面触媒装填プレート型リアクターの概略図

これは改質反応触媒および CO 変性反応触媒を壁面にそれぞれ d_{cat} , d'_{cat} でコーティングして触媒壁とし、さらにその触媒壁間に幅 d_f の空間を設け反応ガス流路としたプレート型の反応器である。各触媒層では各壁面温度 T_{rf} および T_{shift} を与えることで反応温度を得る。また、原料ガスは入口温度 T_{in} で導入される。

なお、これは 2D モデルであり、奥行き方向(すなわち紙面垂直方向)の流動や伝熱を無視できる場合の 3D モデルと同等である。流路長 L は数十 cm 程度、 $(d_{\text{cat}} + d_f + d'_{\text{cat}})$ は 1 mm 程度と想定しており、アスペクト比 $L/(d_{\text{cat}} + d_f + d'_{\text{cat}})$ は 100 から 1000 である。

この反応器の特徴は、プレート型であるため触媒層の比表面積が大きく、また伝熱係数も大きくなり、壁面の温度操作によって触媒層温度の迅速な制御が可能であること、各壁面温度 T_{rf} および T_{shift} を別個に制御することでメタン改質反応と CO 変性反応を独立して制御し合成ガスの H_2/CO 比を調整できることである。また、反応ガスは触媒層の間の空間を流れるので、充填型触媒反応器と比較して圧力損失が低い。ただし、触媒との接触は主に拡散によるので、 d_f が大きい場合は反応率が低下する恐れがある。

3.3.2 シミュレーション手法

提案した両壁面触媒装填プレート型リアクターの性能評価をシミュレーションにより行った。計算には市販のソフトウェア COMSOL Multiphysics®3.5 を用い、運動量輸送のナビエ-ストークス方程式、エネルギー輸送式、物質輸送式を連立し有限要素法により数値計算を行った。なお、触媒層の運動量輸送式は多孔質媒体中の流れとしてブリ

シグマン方程式を設定し透過率 10^{-9} m^2 ，空隙率 0.771 とおいた．

表 3.1 に計算に使用した物性値を示す．物質輸送式では各物質種ごとに拡散係数を設定したが，運動量輸送式およびエネルギー輸送式では表中の Gas-mixed として平均値を与えた．また，触媒層におけるエネルギー輸送の扱い方として，空隙率 ε を与え，熱伝導率は Gas-mixed と cat(触媒)との平均値として計算した．触媒は固定されており，温度は定常状態にあると仮定しているので触媒の比熱は考慮する必要はない．また，改質反応の速度パラメータ 3.3.1 の手法で解析した結果（表 3.2）を用い，CO 変性反応触媒の速度パラメータは式(3.14)，(3.15)を用いた．

$$r_{\text{WGS}} = k_{\text{m,WGS}} C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq,WGS}} C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}} \right) [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} k_{\text{m,WGS}} &= k_{\text{m,0,WGS}} \exp\left(-\frac{E_{\text{WGS}}}{RT}\right) \\ &= 8.041 \times 10^5 \exp\left(-\frac{79849 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

本章では提案反応器による H_2/CO 比の挙動を確認することにあるため，流路長 $L=200\text{mm}$ ，触媒層厚さ $d_{\text{cat}} = d'_{\text{cat}} = 200 \mu\text{m}$ に固定して検討を行った．

表 3.1 CFD シミュレーションに用いた物性値³⁾

物質種 j	$c_{p,j} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	$D_j [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$\lambda_j [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	$\mu_j [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	$\rho_j [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
CO	-	1.11×10^{-4}	-	-	-
H ₂ O	-	8.94×10^{-5}	-	-	-
CO ₂	-	1.45×10^{-4}	-	-	-
H ₂	-	1.41×10^{-4}	-	-	-
CH ₄	-	2.17×10^{-4}	-	-	-
Ar	-	1.00×10^{-4}	-	-	-
Gas-mixed	2773	-	0.118	1.81×10^{-5}	0.4840
cat(触媒)	-	-	2.0	-	1200
					$\varepsilon [-]$
					0.771

3.4 結果と考察

3.4.1 でメタン改質反応実験の結果および反応速度解析の結果を示す．3.4.2 では3.4.1 で決定した反応速度パラメータを用い，提案した反応器によるメタン改質反応における H_2/CO 調整の可能性について検討した．

3.4.1 メタン改質反応の反応速度解析

図 3.3 に水蒸気改質反応，炭酸ガス改質反応それぞれについての温度とメタン反応率の関係を平衡反応率とともに示す．図 3.3 より，本章で扱った触媒において改質剤の水蒸気と炭酸ガスを比較した場合，水蒸気改質の方がメタンとの反応性が高いことがわかった．平衡反応率は両反応ともに $700^\circ C$ でほぼ 99 %に達する．なお，初期組成 $CH_4/(改質剤 H_2O \text{ or } CO_2)/Ar = 1/3/0$ と改質剤の分圧を揃えてメタン平衡反応率を計算したところ， $500^\circ C$ において水蒸気改質反応では 58.3 %，炭酸ガス改質反応では 40.0 %と前者が有利になる．実際， $600^\circ C$ の反応実験におけるメタン反応率は前者が 79.6 %，後者が 29.2%であった．なお，平衡定数は $850^\circ C$ 程度まで水蒸気改質反応の方が大きい．

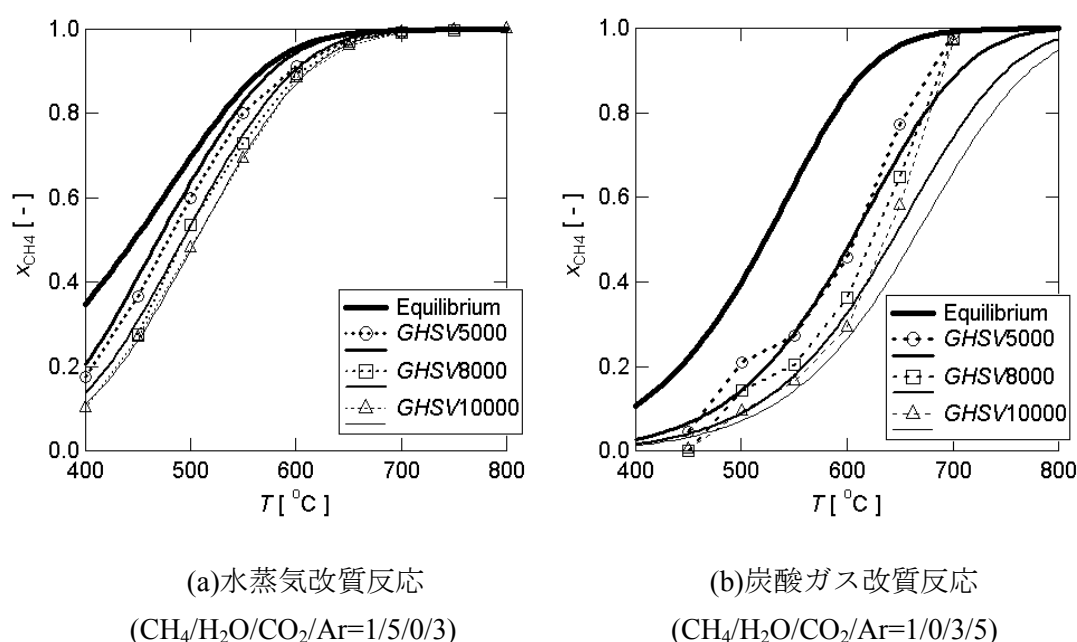


図 3.3 反応実験より得られた温度とメタン反応率の関係

次項 3.4.2 において提案反応器による H_2/CO 比を調整できるかの検証を行うが，その目標値は FT 合成反応などに向けた $H_2/CO = 2$ とした．ここでは，改質反応単独でどの程度の H_2/CO が得られるかに実験的に確認した．それぞれの改質反応における温度

と H_2/CO の関係を図 3.4 に示す. 水蒸気改質反応では CO 変性反応が副反応として進行し, 低温度域から大きな H_2/CO となっており, 高温度域に進むにつれ, 平衡値の $H_2/CO=5$ 程度に漸近しながら低下した. 一方, 炭酸ガス改質反応では CO_2 分圧が高いため CO 変性反応の逆反応 (逆シフト反応) が生じる. このため, 低温度域では H_2/CO は小さな値をとり, 高温度域に進むにつれ次第に平衡値の $H_2/CO=0.4$ 程度に漸近しながら増加する結果となった. 以上より, 反応実験の結果がある程度平衡関係に追随することから, 水蒸気改質反応と炭酸ガス改質反応のいずれの場合も単独では目標とする $H_2/CO=2$ の達成はできず, この両者を同時にとりいれて反応させるか, もしくは CO 変性反応を積極的に用いて H_2/CO 比を調整すべきという知見を得た.

また, 反応速度解析において CO 変性反応が常に平衡に達するとの仮定をおいたが, この仮定がある程度妥当かどうかを確かめるため, 出口ガス組成の値を初期組成として式(3.2)の平衡関係を満たすように再度組成計算した. これを図 3.4 中 *GHSV10000_shift* のように表している. その結果, 両者とも 500 °C 程度から組成の再計算による変化は少なく, 改質反応においても CO 変性反応が副反応として迅速に進行することが確認できた.

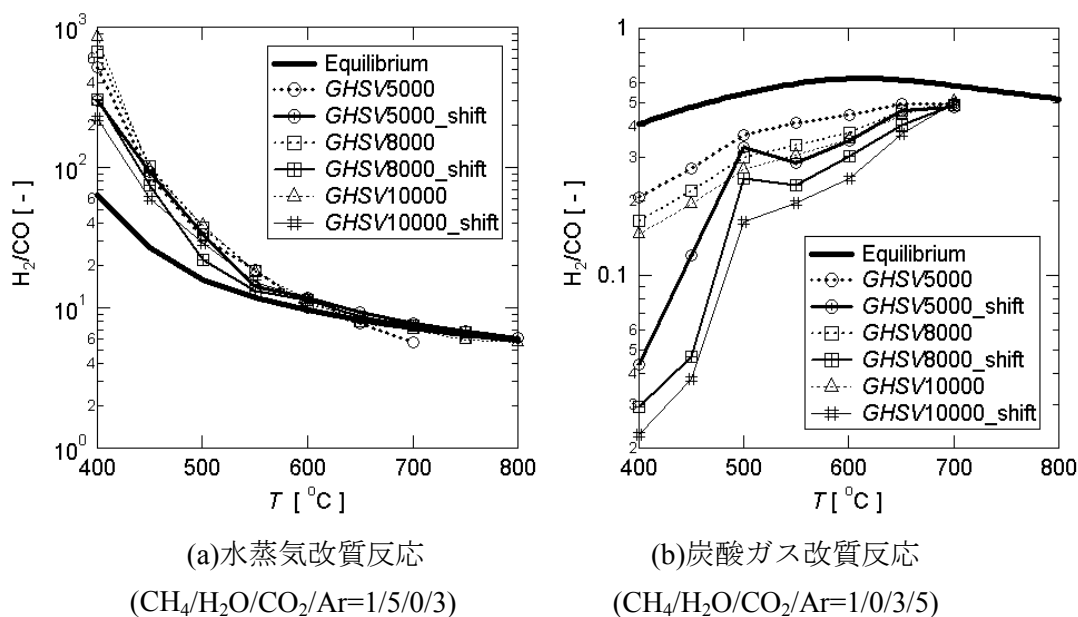


図 3.4 反応実験より得られた温度と H_2/CO の関係

式(3.12)の空間時間 τ と積分項 *Integral* の関係をプロットした. 結果を図 3.5 に示す. なお, 積分項の値は数値積分によって求めた. その結果, 水蒸気改質反応で 450-550 °C, 炭酸ガス改質反応で 500-600 °C において原点を通る直線関係が得られており, この温度範囲では反応速度式, CO 変性反応が平衡に達していること, 等の仮定が妥当であることを示している. 一方, 低温や高温域では直線関係が得られなかった. この理由として,

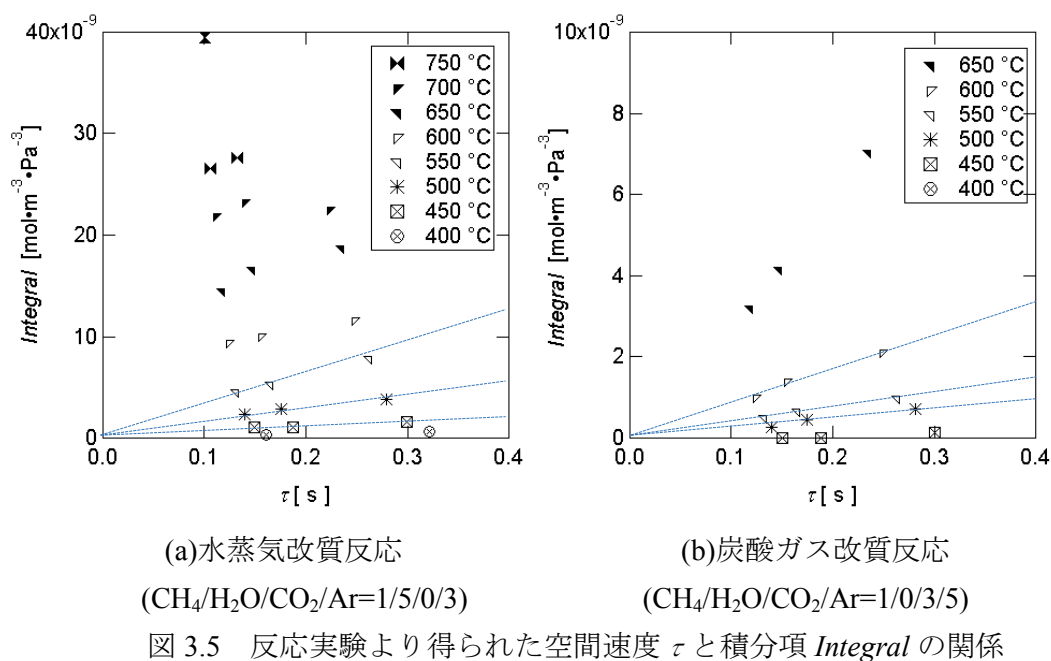
低温度域では改質反応の活性が低いためメタンの反応率を精度よく測定なかったことがあげられる．一方，高温域では活性が高いため改質剤となる CO_2 や H_2O が多量に生成し，別の改質反応が並列して起こったためと考えられる．

直線の傾きから得た各温度での速度定数でアレニウスプロットをとり表3.2の反応速度パラメータを決定した．水蒸気改質反応，炭酸ガス改質反応とも触媒反応の活性化エネルギーは数十 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で解析結果は妥当と判断した．また，図3.3にこれらの反応速度パラメータを用いて再計算した結果を示すが，もとの実験結果を再現できていることを確認した．

次項ではこの速度パラメータを用いてシミュレーションを行う．

表 3.2 改質反応の反応速度パラメータ

	$k_{m,0}$	E
	$[\text{mol kg}^{-1} \text{Pa}^{-2} \text{s}^{-1}]$	$[\text{J mol}^{-1}]$
SR	$5.37 \cdot 10^{-6}$	$81.6 \cdot 10^3$
DR	$1.06 \cdot 10^{-7}$	$69.0 \cdot 10^3$



3.4.2 CFD シミュレーションによる提案反応器でのメタン改質反応

反応実験の結果や平衡関係から改質反応のみではメタンを反応させながら合成ガスの H_2/CO 比の調整をすることは困難とわかる. そこで CO 変性反応を積極的に利用することを考え, プレート型反応器の2つの内壁面に改質反応触媒と CO 変性反応触媒をそれぞれコーティングし, かつ壁面の温度を別個に制御した場合についての H_2/CO 比の挙動を検討した. $T_{\text{in}} = 700^\circ\text{C}$, 入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5/0/3$ としたときの結果を図 3.6 に示す. 図 3.6(a)では CO 変性触媒側壁面温度 $T_{\text{shift}} = 500^\circ\text{C}$ と固定し, 改質触媒側壁面温度 T_{rf} を 500°C から 800°C に変化させた. また, 図 3.6(b)では $T_{\text{rf}} = 800^\circ\text{C}$ と固定し T_{shift} を 500°C から 800°C に変化させた. 左軸は H_2 収率を表しておりこの場合メタン反応率とともに増加する. $(T_{\text{shift}}, T_{\text{rf}}) = (500^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C})$ におけるメタンの反応率は 0.61, $(T_{\text{shift}}, T_{\text{rf}}) = (800^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C})$ では 0.999 となった. このことから高温ほどメタン反応率と水素収率は向上し, 同時に, 高温ほど CO 変性反応の平衡定数が減少して H_2/CO が低下する傾向があるとわかった. H_2/CO 比に注目すると反応温度の制御によりメタン反応率とトレードオフの関係にあるが, H_2/CO を 6.36-40.6 の範囲で大きく変化させることができた. これはプレート型の反応器において両壁面に温度差を設けると温度が図 3.7(a)の温度分布のように直線勾配となり, 各触媒層の温度がそれぞれ接する壁面の温度とほぼ一致することに起因する. なお, 改質反応による大きな吸熱によって反応器内に低温領域が生じるかどうかを第 2 章で扱った伝熱論をもとに計算した. 反応温度 800°C , 入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5/3/0$ のとき反応熱 $Q_r = 87 \text{ MW/m}^3$ である. これは触媒層厚さ $200 \mu\text{m}$, 触媒層の熱伝導度 $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ としたとき温度が約 1.7 K 変化した場合の伝熱速度に相当する. 一方, 空隙率まで考慮した熱伝導度 $0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ としたとき温度差 6.3 K の伝熱速度に相当し, 実際シミュレーションにおいても空間時間 5 ms 以内の入口近くの触媒層で最大約 3 K の温度低下がみられた.

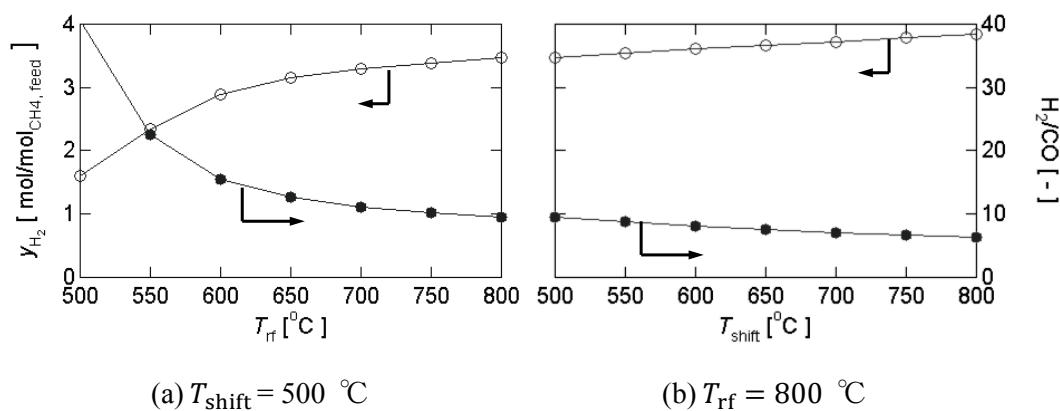


図 3.6 提案反応器を用いた H_2/CO 制御
($T_{\text{in}} = 700^\circ\text{C}$, 入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5/0/3$)

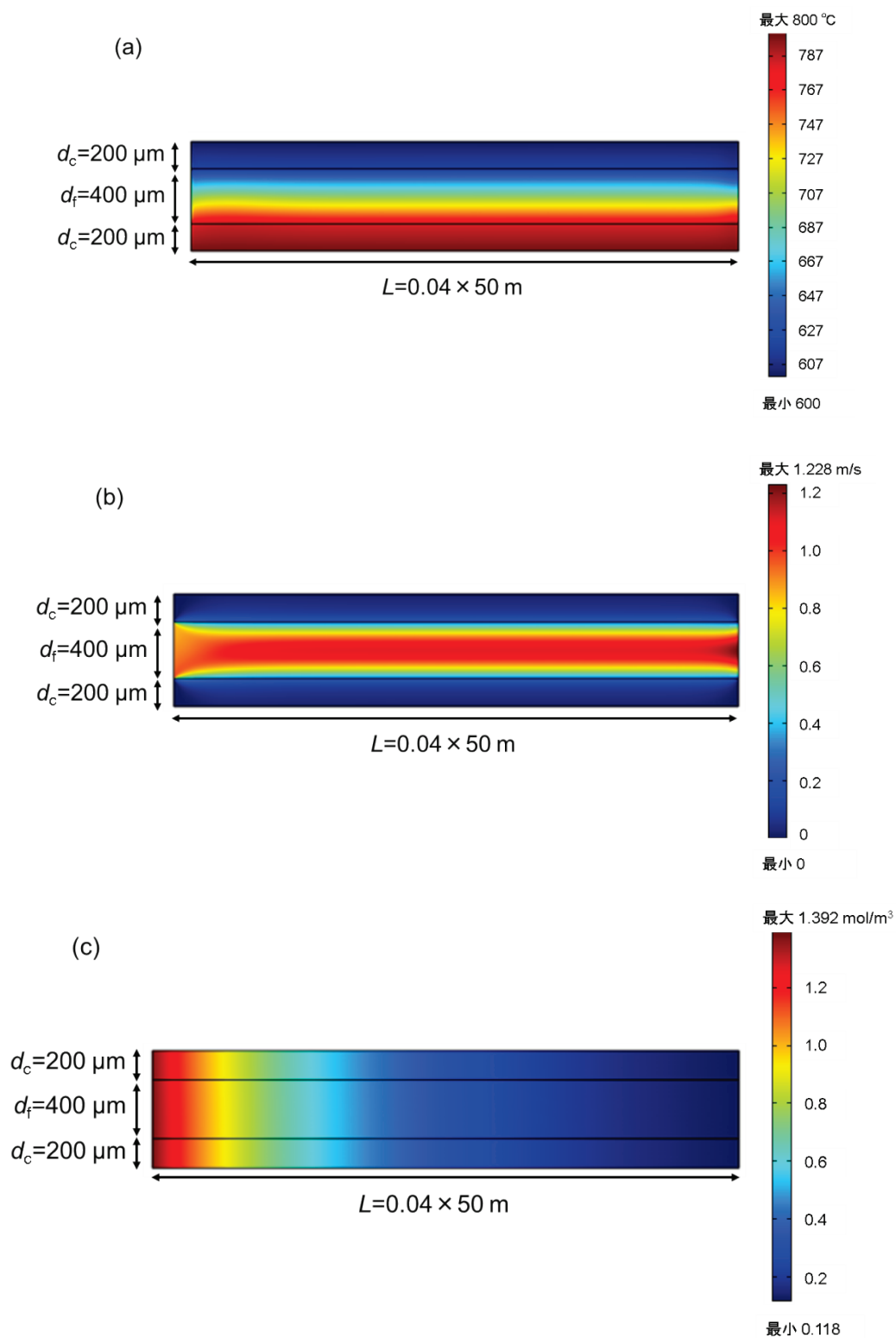


図 3.7 反応器内の各分布 (a)温度分布 (b)速度分布 (c)メタン濃度分布
 $(T_{\text{in}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/5/0/3$, $(T_{\text{shift}}, T_{\text{rf}}) = (800 \text{ }^{\circ}\text{C}, 600 \text{ }^{\circ}\text{C})$)

また、図 3.7(b), (c)に反応器内の速度分布および濃度分布を示す。図 3.7(b)では、触媒層の領域を多孔質媒体としているが、流れのほとんどが幅 d_f の流路を通っていることがわかる。図 3.7(c)ではメタンの濃度分布を示すが、改質触媒層側のメタン濃度が明らかに低いということはみられず、Y 方向に均一な濃度分布であった。さらに図には載せていないが、両壁面の温度差があるにも関わらず、その他の成分について CO 変性反応の平衡に起因する Y 方向の濃度勾配がみられず、やはり Y 方向に均一な濃度分布であった。

ここまでで検討した操作条件では、入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5/0/3$ において、水蒸気改質反応と CO 変性反応の併用では H_2/CO を 2 に調整することはできない。これは、水蒸気改質で生成する CO は CO 変性反応により水蒸気と反応して減少する向きに働くためである。ただし、このことは提案反応器の有効性を否定するものではない。例えば入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/5/0/3$ の場合 $(T_{\text{shift}}, T_{\text{rf}}) = (800^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C})$ ではメタン反応率 0.915 とやや低下するものの $\text{H}_2/\text{CO}=8.86$ であった。また、 $(T_{\text{shift}}, T_{\text{rf}}) = (600^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C})$ では図 3.6(b)で示したようにメタン反応率 0.999 と高い反応率を維持しつつ $\text{H}_2/\text{CO} = 8.17$ となった。前者の場合、高温発熱反応と低温吸熱反応というマッチングの点で望ましい反応条件といえる。特に、後者を含む図 3.6(b)の場合では、改質反応触媒層の温度を $T_{\text{rf}} = 800^\circ\text{C}$ として高める一方で、CO 変性反応触媒層の温度を $T_{\text{shift}} = 500\text{--}800^\circ\text{C}$ と変化することでメタン反応率 0.999 以上を維持しながら H_2/CO 比を 9.54-6.36 の範囲で調整できることがわかった。これは水素製造の観点から反応性を大きく損なうことなく H_2/CO 比を調整できる点で望ましい操作といえる。微小流路を利用したプレート型反応器では温度操作による応答性が高いため、提案反応器を用いると両壁面温度を適宜調整することで H_2/CO の制御が可能と考えられる。

次に、水蒸気改質と炭酸ガス改質反応を併用して H_2/CO を 2 に調整することを試みた。その結果 $T_{\text{in}} = 700^\circ\text{C}$ 、入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/5/3/0$ 、 $(T_{\text{shift}}, T_{\text{rf}}) = (700^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C})$ においてメタン反応率と H_2/CO がそれぞれ 0.995 と 2.08 となり CO_2 の添加によって H_2/CO を大きく変化できることが示唆された。これは、比較的現実的な操作条件のもと提案反応器の一段のプロセスで FT 合成用の合成ガスがメタンから製造できることを示しており、温度制御によって $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 付近を精密維持できる可能性がある。そこで図 3.7 に $T_{\text{in}} = T_{\text{rf}} = 700^\circ\text{C}$ として $T_{\text{shift}} = 500\text{--}800^\circ\text{C}$ とした場合と、 $T_{\text{in}} = T_{\text{rf}} = T_{\text{shift}} = 500\text{--}800^\circ\text{C}$ とした場合の温度に対するメタン反応率 x_{CH_4} および H_2/CO 比の傾向を示す。前者はすでに検討したように、メタン反応率を維持しながら T_{shift} によって H_2/CO 比を調整するケースである。この場合、メタン反応率 0.993 以上にしつつ $\text{H}_2/\text{CO} = 1.79\text{--}3.03$ の範囲で微調整が可能となり、 $T_{\text{shift}} = 724^\circ\text{C}$ のとき $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ となる。一方、後者は反応器をオートクレーブのような断熱性の密閉容器にいれ、反応器全体の温度を制御するケースである。この場合 $T_{\text{in}} = T_{\text{rf}} = T_{\text{shift}} = 712^\circ\text{C}$ で $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ となり、ここでも

マイクロ流路の迅速な熱移動を活かして H_2/CO 比の制御が可能となるが、 $T_{\text{shift}} = 600^\circ\text{C}$ でメタン反応率 0.898 と、温度の低下とともに反応率が大きく減少することに注意が必要である。

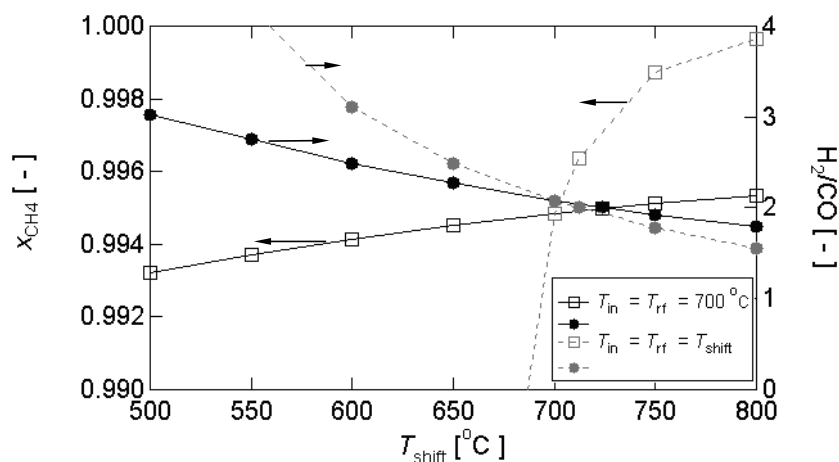


図 3.7 提案反応器を用いた H_2/CO 制御
(入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/5/3/0$)

表 3.3 にここまで検討したなかで主なものについて、シミュレーションの操作条件ごとにメタン反応率 x_{CH_4} 、水素収率 y_{H_2} および H_2/CO 比をまとめる。

表 3.3 提案反応器のシミュレーションに用いた操作条件

	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}$	$GHSV [\text{h}^{-1}]$	$T_{\text{in}} [^\circ\text{C}]$	$T_{\text{rf}} [^\circ\text{C}]$	$T_{\text{shift}} [^\circ\text{C}]$	$x_{\text{CH}_4} [-]$	$y_{\text{H}_2} [-]$	$\text{H}_2/\text{CO} [-]$
図 3.6(a)	1/5/0/3	10000	700	500-800	500	0.613	1.60	40.6
						-0.999	-3.47	-9.53
図 3.6(b)	1/5/0/3	10000	700	500	500-800	0.9993	3.47	9.53
						-0.9994	-3.84	-6.36
(i)	1/5/0/3	10000	700	700	700	0.995	3.56	8.07
(ii)	1/5/0/3	10000	700	800	600	0.999	3.61	8.17
(iii)	1/5/0/3	10000	700	600	800	0.915	3.28	8.76
(iv)	1/5/3/0	10000	700	700	700	0.995	2.71	2.08
図 3.7	1/5/3/0	10000	700	700	500-800	0.993	2.71	3.03
						-0.995	-2.70	-1.79
図 3.7	1/5/3/0	10000	$(=T_{\text{shift}})$	$(=T_{\text{shift}})$	500-800	0.495	1.72	6.26
						-0.9996	-2.46	-1.55

次に、流路幅 d_f によるメタン反応率の変化を検討した。一般に気相プレート型リアクターの流路幅 d_f がある程度の大きさまで触媒重量当たりの反応性が保持される。これは気相では拡散係数が大きいため、流れ垂直方向の拡散速度が反応速度に対して十分大きく、反応律速の状態かつ流れ垂直方向の拡散が流れ方向の対流よりも速いためである。この条件としてダムケラー数 Da や修正ペクレ数 Pe^* が指標として使われる。

$$Pe^* = (|u_x|/L)/(D_j/(2d_{cat} + d_f)^2) \quad (3.16)$$

$$Da = (|r_j|/C_j)/(D_j/(2d_{cat} + d_f)^2) \quad (3.17)$$

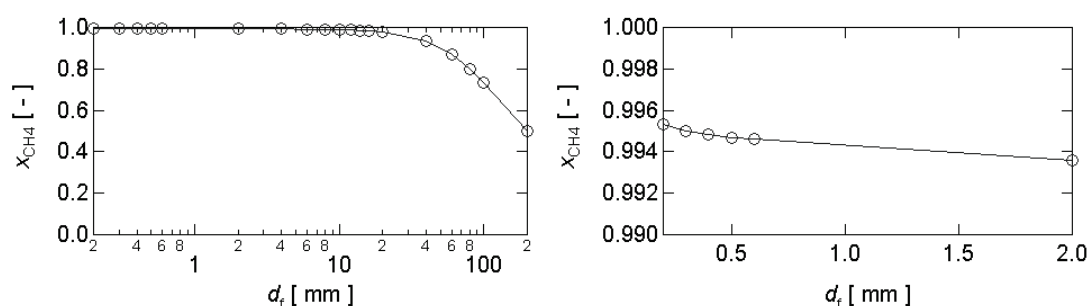
なお、 u_x は流れ方向線速を表す。ここでの検討では $d_{cat} = 200 \mu\text{m}$ での触媒層体積基準の空間速度 $GHSV = 10000 \text{ h}^{-1}$ として、 $d_f = 10000 \mu\text{m}$ での線速 ($= 0.011 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) を保つよう次式のように空間速度 $GHSV$ を幅 d_f の関数とした。

$$GHSV = 10000 \times \frac{d_f [\mu\text{m}]}{10000} \text{ h}^{-1} \quad (3.18)$$

図 3.8 に流路幅 d_f とメタン反応率との関係を示す。入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5/0/3$ 、温度条件は $(T_{in}, T_{shift}, T_{rf}) = (700^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C})$ とした。図 3.8(b) に示す小 d_f 域ではメタンの平衡反応率 0.995 を保つが、 $d_f = 2 \text{ mm}$ において平衡反応率 0.994 を下回り次第に Y 方向の拡散律速になることがわかった。このとき $Pe^* = 0.0032$ であった。

最後に、マイクロ流路を用いた GTL プロセスにおいて一般に製造される 1000 barrel per day(BPD)⁴⁾ の合成油に対応する処理量のメタン改質を提案反応器で行った場合のサイズを試算した。まず 1,000 BPD の合成油の比重を 0.8、全て十分長い直鎖炭化水素と仮定した場合、炭素量にして $380/3600 \text{ kmol/s}$ となる。改質工程および FT 合成を通した炭素効率を平衡関係より求めた 0.35 として、また $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0\text{-}2.1$ での操作を考え提案反応器での操作条件入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5/0/3$ 、 $(T_{shift}, T_{rf}) = (700^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C})$ 、年間 24 時間 330 日運転としたとき、メタン原料として $4.8 \times 10^7 \text{ Nm}^3/\text{year}$ が必要でガス総処理量 $4.7 \times 10^8 \text{ Nm}^3/\text{year}$ となる。触媒層体積基準の空間速度 $GHSV = 10000 \text{ h}^{-1}$ 、反応器を壁面厚さ 1 mm、触媒層厚さ $d_{cat} = d'_{cat} = 200 \mu\text{m}$ 流路幅 $d_f = 400 \mu\text{m}$ をとした場合のマイクロ反応器の装置サイズを図 3.9 に示す。提案反応器 600 枚程度重ね、 1 m^3 の立方体としたものを一基とすると約 60 基必要であるとわかった。触媒密度 1000 kg/m^3 、壁面密度を鉄の 8000 kg/m^3 としたとき、総重量は 300 ton 程度となる。これは石油タンカーの載貨重量が 10,000-550,000 ton 規模で存在することから、浮体式生産貯蔵積出設備(FPSO)など洋上プラントでも十分設置可能と考えられる規模である。なお、メタン処理量 $4.8 \times 10^7 \text{ Nm}^3/\text{year}$ は単位換算すると 1.70×10^3 兆立方

フィート/year(=Tcf/year)であり、流路のマイクロ化による効率化が大量生産による規模の効果を上回れば世界に 6000 箇所ほどあるとされる埋蔵量 0.01 Tcf 以下のガス田に対して運用できる可能性がある。ガス田の規模は 0.01 Tcf 以下をはじめとして、50 Tcf 以上の大型のものが約 20 箇所ほどとピラミッド状の分布となっており、従来型の採掘法で採算のとれる境界が 1-5 Tcf の中規模ガス田までといわれている。



(a)反応率全域での傾向

(b)高反応率での傾向

図 3.8 提案反応器における流路幅 d_f とメタン反応率の関係
(線速 $0.011 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/5/0/3$,
($T_{\text{in}}, T_{\text{shift}}, T_{\text{rf}}$) = ($700^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}$))

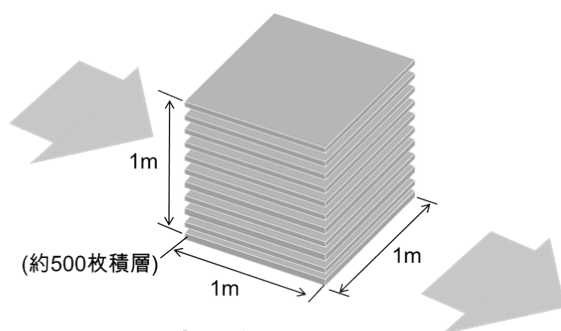
フィード

$\text{SV}=10000 \text{ h}^{-1}$ (入口線速 4.5 m/s)

$T_{\text{in}}=T_{\text{rf}}=T_{\text{shift}}=700^\circ\text{C}$, 触媒層各 $200\mu\text{m}$, $d_f=400 \mu\text{m}$

反応組成

($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/5/3/0$)



プロダクト

H_2/CO 比 約2の合成ガス

($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} / \text{H}_2/\text{CO}$

$=0.000/3.52/2.21/ 0 / 2.21/1.06$)

FT合成油1000BPD生産

(原料メタンガス $4.7 \times 10^7 \text{ Nm}^3/\text{year}$)には
600枚積層一体型リアクター60基必要

図 3.9 1000BPD の合成油製造に必要な提案反応器の規模

3.5 結言

プレート型のマイクロリアクターの両内壁面に異なる触媒を装填した反応器を提案し、メタンの改質反応における H_2/CO 比制御の可能性を検討した。具体的には、両壁面に改質触媒と CO 変性触媒を設置して改質プロセスにおける二つの工程を一体化し、反応実験で算出した Ni /アルミナ系触媒による炭酸ガス改質、水蒸気改質の速度解析結果をもとに、CFD 計算から、 CH_4 転化率と H_2/CO の関係、 CO_2 添加による効果を検討した。シミュレーションより、入口ガス組成 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5/0/3$ 、反応温度 $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{GHSV} = 10000\text{ h}^{-1}$ の条件においては、 H_2/CO が概ね $6\text{--}40$ の範囲をとることがわかった。特に、プレート型マイクロ流路における迅速な物質移動を活かし、改質反応と CO 変性反応の反応温度を別々に操作することで高メタン反応率を維持したまま H_2/CO 比を微調整できることを見出した。また、入口ガスの Ar に代わり CO_2 を加えると H_2/CO が 2.08 程度まで低減できた。これらのことからメタンガスを提案反応器一段にて FT 合成用原料に改質できるほか、壁面の温度操作によって H_2/CO 比の変動にも対応できるがわかった。また、この条件で FT 合成油 $1000\text{ BPD}(\text{barrels per day})$ に必要な合成ガス製造に必要な装置サイズを算出したところ、必要な CH_4 ガス量は年間約 $4.8 \times 10^7\text{ Nm}^3$ と試算され総リアクター容積が 60 m^3 となり、洋上プラントでの設置などによって未採掘小規模ガス田に対応できることが示唆された。

文献

- 1) Jin, W., R. Rafiq, Y. Q. Gill, and M. Song, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2617-2625 (2000).
- 2) 橋本 健治, 荻野 文丸; “現代化学工学,” 産業図書 (2001).
- 3) 化学工学会; 化学工学便覧, 改訂 7 版, 第 2 章, 丸善出版 (2011).
- 4) 前一廣 監修; マイクロリアクター技術の最前線, 第 3 章 8 節, シーエムシー出版 (2012).

第4章 プレート型マイクロメンブレンリアクター設計手法の提案とCO変性反応による高純度水素製造の検討

4.1 緒言

前章でも述べたように壁面に触媒を装填・コーティングしたマイクロスケールのプレート型リアクターは充填型反応器と比較して活性を低下させることなく低圧力損失で反応操作を行うことが可能である。これは、マクロスケールのプレート型反応器では流路幅や触媒層の厚さにより拡散律速になるが、流路幅を微小化することによって拡散時間を飛躍的に短縮できるためである。また、同時に伝熱も迅速になるため温度制御性に優れる。さらに、反応流体は充填された触媒粒子間ではなく、主に反応器の空隙を精緻に流れるため、その流れを制御することが可能である。この精緻な流れが保持されることにより、反応流体は停留することなく反応器内を流れるので、接触時間分布の形成やヒートスポットに起因する副反応の生成を抑制することができる。また、プレート型触媒反応器内の精緻な流れを利用して反応率・選択率向上させる操作法も提案されている¹⁾²⁾。

一方、反応器内に分離膜を有するメンブレンリアクターは反応中に反応生成物や反応阻害成分を反応器外へ分離・除去を行う。平衡反応では反応生成物を反応器から分離することによって平衡制約を超えた単通反応率の向上が期待できる。分離膜中の物質移動は主に拡散により起こり、膜透過量は表面積に比例する。一般に分離膜の比表面積は流路幅に反比例するため微小流路を有するプレート型マイクロリアクターはメンブレンリアクターとして適しているといえる。本章ではこのプレート型マイクロメンブレンリアクターについて簡便な設計モデルの提案を行う。

対象とする反応系として近年需要の増加がみられる燃料電池用燃料水素の精製工程

における反応の一つである CO 変性反応を取り上げた。固体高分子形燃料電池では高価な白金電極における触媒被毒の懸念から燃料水素に含まれる一酸化炭素を 10 ppm 以下に抑える必要がある³⁾。しかし、通常の CO 変性反応のみを用いた場合は一酸化炭素をその目標濃度まで低減させることは困難である。CO 変性反応は平衡反応であり、一酸化炭素を 10 ppm 以下にするには 150℃以下の低温で反応させる必要がある。通常の CO 変性反応による水素精製は 300℃以上での鉄系触媒による高温変性工程と 200℃程度の銅系触媒による低温工程に分けておこなわれ⁴⁾、CO 変性反応の後段に CO 酸化工程や PSA 工程を設けることによって水素の高純度化を図っている。したがって、プレート型マイクロメンブレンリアクターを用いて CO 変性反応をおこない、生成物である水素あるいは CO₂ を分離しながら反応を進めることで既存プロセスの反応温度でも一酸化炭素濃度を 10 ppm 以下にすることが期待できる。また、これにより後段の PSA 工程を排した高純度水素製造プロセスのコンパクト化が可能となる。また、水素製造・精製プロセスのコンパクト化によりオンサイト型水素ステーションが実現できれば、ガソリンステーションと同じくして既存のインフラを流用できるほか、輸送ラインの脆化あるいは輸送に向けた液化、圧縮、吸着による変換損失などオフサイト型水素ステーションがかかえる課題を回避できる。

水素製造用のメンブレンリアクターとしてパラジウムなどの金属薄膜⁵⁾を用いて改質時に水素分離する反応器が数多く提案されている。この方法では高純度の水素が得られるが、主成分が水素である改質ガスから水素を分離するのは膜への負荷が大きい。また、膜を透過せずに排出された成分中にも多くの水素が含まれるため水素収率が低下する。そこで本研究では、CO 変性反応において二酸化炭素を分離することにより CO 変性反応の進行を促進させるプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計を行った。

4.2 プレート型マイクロメンブレンリアクターのモデル化

図 4.1 に本章で対象とするプレート型マイクロメンブレンリアクターの概略を示す。ガスの対流方向を X として図のように XY 座標軸を設定した。

触媒層(以下 c 相として添字 c)を下方壁面に幅 d_c でコーティングし上方壁面との空間を幅 d_m の分離膜(以下 m 相として添字 m)で隔てる形式にしている。これにより、反応温度と分離温度を独立して制御することが可能となる。反応ガスは温度 T_{in} で幅 d_f の反応側流路(以下 f 相として添字 f)を左側から入口より X 方向に流入する。触媒層に接する壁面は温度 T_{cat} に保たれており、 Y 軸沿いに拡散した反応ガスは触媒層に接触し反応する。反応生成物は同様に Y 軸沿いに拡散し一部は f 相の対流によって右側出口より流出し、残りは分離膜を選択的に透過して幅 d_p の透過側流路(以下 p 相として添字 p)に移動する。透過したガスは p 相右側入口より温度 T_{sweep} で $-X$ 方向に流入するスウィープガス

の対流によって p 相左側出口へ排出される。なお, 反応器上側壁面は温度 T_{wall} に保たれ, 反応器内 Y 方向に温度勾配を設定することができる。

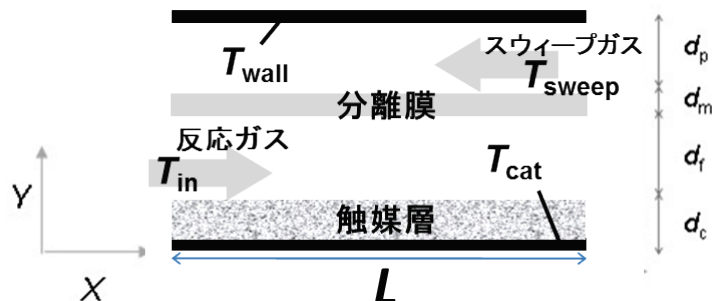


図 4.1 プレート型マイクロメンブレンリアクター概略図

なお, これは 2D モデルであり, 奥行き方向(すなわち紙面垂直方向)の流動や伝熱を無視できる場合の 3D モデルと同等である。流路長 L は数十 cm 程度, $(d_p + d_m + d_f + d_c)$ は 2 mm 程度を想定しておりアスペクト比 $L/(d_p + d_m + d_f + d_c)$ は 50 から 500 とした。

4.2.1 可逆一次反応系における設計方程式

反応系として式(4.1)で示す A, B 二成分からなる平衡反応についてプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計方程式を作成した。



ここで, r_A は反応速度, k_c は触媒重量あたりの反応速度定数, ρ_c は c 相と f 相を合わせた体積あたりの触媒重量, C は各成分濃度, K_{eq} は平衡定数である。

提案したプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計方程式が解析的に解ける形式を簡易モデルと定義し, そのための仮定を以下のようにおいた。

- 仮定 1. ガスの X 方向の拡散は考慮しない。
- 仮定 2. Y 方向の濃度分布は均一。
- 仮定 3. 反応生成物 B のみが分離膜を透過し, p 相に達するとただちに排出される。
- 仮定 4. 触媒層の温度は均一。

これらの仮定を制約条件として数式化するために以下の無次元数を用いた.

$$Pe = (L^2/D_i)/(L/|u_x|) \quad (4.2)$$

$$Pe^* = ((d_c + d_f)^2/D_i)/(L/|u_x|) \quad (4.3)$$

$$Da = ((d_c + d_f)^2/D_i)/(C_A/|r_A|) \quad (4.4)$$

$|u_x|$ は X 方向の線速, D は拡散係数である. Pe はペクレ数とよばれ X 方向の拡散時間を X 方向の対流時間で除した無次元数で, この値が大きいほど X 方向の拡散の影響を無視でき, X 方向の物質移動は対流のみを考えればよい. 一方 Pe^* は修正ペクレ数とよばれる類似の無次元数であるが, この値が小さいほど Y 方向の拡散が X 方向の対流に比べて相対的に大きくなり Y 方向の濃度分布が均一とみなせる. Da はダムケラー数とよばれ Y 方向の拡散時間を反応時間で除した無次元数でありこの値が小さいほど反応律速となる. ここでは 10^2 の比率で律速になるとして, 仮定 1.から 3.をこれらの無次元数で以下のように設定した.

$$\text{仮定 1. ; } Pe > 100 \quad (4.5)$$

$$\text{仮定 2. ; } Pe^* < 0.01, Da < 0.01 \quad (4.6)$$

$$\text{仮定 3. ; } GHSV_{\text{sweep}} \geq 50000 \text{ h}^{-1} \quad (4.7)$$

また, 仮定 4 に関しては第 2 章で扱った伝熱論をもとに, 後述の表 4.1, 4.2 の設計条件を用いて反応熱による温度変化を計算したところ, 反応熱 $Q_r = -0.50 \text{ MW/m}^3$ であった. これは空隙率を考慮して熱伝導度を $0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とした場合の温度差 0.036 K の伝熱速度に相当し, ここでは反応熱による昇温を無視小とした. したがって, 特に 4.4.2 において, この仮定 4 は成り立つとした.

さて, これらの仮定 1-4 のもとでは成分 A, B の濃度変化は次のようになる.

$$u_x \frac{dC_A}{dx} = -k_c \rho_c \left(C_A - \frac{C_B}{K_{eq}} \right) \quad (4.8)$$

$$u_x \frac{dC_B}{dx} = k_c \rho_c \left(C_A - \frac{C_B}{K_{eq}} \right) - A_s N_B \quad (4.9)$$

ここで、 A_s は膜分離膜の比表面積で、

$$\text{プレート型 ; } A_s = \frac{1}{d_c + d_f} \quad (4.10a)$$

$$\text{円筒（中空糸）型 ; } A_s = \frac{4}{d_c + d_f} \quad (4.10b)$$

である

また、 N_B は成分Bの分離膜への透過流束であり、一般に次式で定義される。

$$N_B = P_B(C_B^f - C_B^p)/d_m = R_B(C_B^f - C_B^p) \quad (4.11)$$

P_B はBの膜に対する透過係数で分離膜の性能を表す。本章では透過係数 P_B は温度に依存しないとし、また透過流束 N_B の推進力を濃度勾配として与えた。なお、金属膜で水素分離する場合の溶解拡散に関する分圧の n 乗の差を推進力とするジーベルツ則にならった透過流束 N_B の表現や、アレニウス則にならった透過係数 P_B の温度依存性の表現がある⁶⁾。

式(4.1)の反応が正方向に十分速いとき、すなわち $K_{eq} \cong \infty$ のとき、各変数を式(4.16)のように定義した無次元数 κ としてまとめることで式(4.8)、(4.9)は次の式(4.12)、(4.13a)、(4.13b)のように変形でき、解析的に濃度分布が得られる。

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp\left(\frac{-k_c \rho_c}{u_x} X\right) \quad (4.12)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{1}{1-\kappa} \left((1-x_A)^\kappa - (1-x_A) \right) + \theta_B (1-x_A)^\kappa \quad (\kappa \neq 1) \quad (4.13a)$$

$$= (1-x_A)(\theta_B - \ln(1-x_A)) \quad (\kappa = 1) \quad (4.13b)$$

$$\rho_c = \rho_{c0} \frac{1}{d_c + d_f} \quad (4.14)$$

$$\theta_B = C_{B0}/C_{A0} \quad (4.15)$$

$$\kappa = \frac{A_s R_B}{k_c \rho_c} = \frac{R_B}{k_c \rho_{c0} d_c} \quad (4.16)$$

ここで ρ_{c0} はc相における触媒密度、濃度 C_{A0} 、 C_{B0} は各成分の初期濃度であり、 θ_B はそれらの比である。 κ は分離速度と反応速度の比を表す指標であり、この値が大きいほど反応生成物の分離性能が高いといえる。また、先の仮定4に関連して、例えば4.2.2の

CO 変性反応で想定した $T_{\text{cat}} > T_{\text{wall}}$ において Y 方向の温度分布が生じるが, 高い方の温度を反応温度として設定しておけば κ が過小評価されるので設計上安全となる. なお, プレート型であるため温度勾配を直線かつ, 相ごとの熱流束 q [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] が等しいとして, 反応器内 Y 方向温度分布を計算したところ, 触媒上面温度が約 178°C であった. これは, 4.2.2(b) で説明する厳密な数値計算においてもほぼ同様の結果となった. 180°C , 178°C の反応速度定数はそれぞれ $0.603 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.548 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となる.

注意として, 式(4.10a), (4.10b)あるいは式(4.14)では c 相+ f 相体積基準の面積あるいは触媒密度としているが, 触媒空隙率や触媒中の流れまで考慮すると各式右辺の分母は d_c から d_c+d_f の値となる. 本章では空間速度 $GHSV$ を c 相体積基準で与えているが, これを反応器内線速 u_x に変換するときも同様に d_c+d_f で統一しておくなど整合性をとるようにしておくとい. 4.2.2(b) で説明する CFD シミュレーションでは, c 相についてもブリンクマン方程式を設定して対流を考慮したが, X 方向の対流は大部分 f 相において起こっていた.

4.2.2 CO 変性反応への応用

前項では式(4.5)-(4.7)の仮定のもと, 単純な反応速度式で表される平衡反応系ならばプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計方程式を解析的に解けることを導いた. 本項では前項の設計方程式について CO 変性反応系への拡張を試みる. ここで扱うのは式(4.17a)の形の反応速度式である. 式(4.17b)は吸着平衡を考慮した速度式だが, ここでは扱わず, 次節での反応器の性能評価にて用いる.

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad ; -r_{\text{CO}} = k_c \rho_c \left(C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{K_{eq}} \right) \quad (4.17a)$$

$$; -r_{\text{CO}} = k_c \rho_c \frac{\left(C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{K_{eq}} \right)}{(1 + \sum_i K_i^a C_i)^2} \quad (4.17b)$$

(a) 解析解が得られる簡易モデルでの表現

CO 変性反応の場合, 設計方程式は次式で表される.

$$u_x \frac{dC_{\text{CO}}}{dX} = -k_c \rho_c \left(C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{K_{eq}} \right) \quad (4.18)$$

$$u_x \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dX} = k_c \rho_c \left(C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{K_{eq}} \right) - A_s R_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} \quad (4.19)$$

一般に、CO 変性反応は H₂O 過剰で供給される。なお、本章の CFD シミュレーションでは $S/C(=C_{H_2O,0}/C_{CO,0}) = 3$ として扱うが、 $C_{H_2O} \cong \text{Constant}$ と仮定すると CO 変性反応系における κ は

$$k'_C = k_C C_{H_2O} \quad (4.20)$$

$$\kappa = \frac{A_S R_{CO_2}}{k'_C \rho_C} = \frac{R_{CO_2}}{k_C C_{H_2O} \rho_{CO} d_C} \quad (4.21)$$

となる。

前項同様、正反応が支配的で $K_{eq} \cong \infty$ とみなすと設計方程式(4.18)-(4.19)は次式として解析的に解くことができる。

$$\frac{C_{CO}}{C_{CO,0}} = \exp\left(\frac{-k_C \rho_C C_{H_2O,0}}{u_X} X\right) \quad (4.22)$$

$$\frac{C_{CO}}{C_{CO,0}} = \frac{1}{1-\kappa} \left((1-x_{CO})^\kappa - (1-x_{CO}) \right) + \theta_{CO_2} (1-x_{CO})^\kappa \quad (\kappa \neq 1) \quad (4.23a)$$

$$= (1-x_{CO}) (\theta_{CO_2} - \ln(1-x_{CO})) \quad (\kappa = 1) \quad (4.23b)$$

なお前項と同様、プレート型流路において伝熱速度が迅速であり触媒層の温度分布は反応熱によらず常に維持されていると仮定し、この簡易モデルではエネルギー輸送式は扱わない。

(b) CFD シミュレーションのための詳細モデルでの表現

本章において CFD シミュレーションは前項で紹介した簡易モデルの解析解が妥当であるかどうかの検証に用いる。

CFD シミュレーションにおいて考慮する詳細な方程式を以下に示す。

$$\nabla \cdot (-D_i^P \nabla C_i^P) = r_i^P - \mathbf{u}^P \cdot \nabla C_i^P \quad (4.24)$$

$$\nabla \cdot (-k^P \nabla T^P) = -r^P \Delta H^P - \rho_{\text{mix}} C_{P,\text{mix}} \mathbf{u}^P \cdot \nabla T^P \quad (4.25)$$

ここで下付きの添字 i は成分種を表し、上付きの添字 P は反応器内の相(前述, c, f, m, p)を表す。また、境界条件は次のようになる。

$$\text{Continuity at } Y = d_c, d_c + d_f, d_c + d_f + d_m \quad (4.26)$$

$$-D_i^{c,p} \frac{dC_i^{c,p}}{dY} + C_i^{c,p} u_Y^{c,p} = 0 \quad \text{at } Y = 0, d_c + d_f + d_m + d_p \quad (4.27)$$

$$C_i^f = C_{i0}^f, -D_i^{c,m} \frac{dC_i^{c,m}}{dX} + C_i^{c,m} u_X^{c,m} = 0, -D_i^p \frac{dC_i^p}{dX} = 0, \text{ at } X = 0 \quad (4.28)$$

$$C_i^p = C_{i0}^p, -D_i^{c,m} \frac{dC_i^{c,m}}{dX} + C_i^{c,m} u_X^{c,m} = 0, -D_i^f \frac{dC_i^f}{dX} = 0, \text{ at } X = L \quad (4.29)$$

$$T^c = T_{\text{cat}}, \quad \text{at } Y = 0 \quad (4.30)$$

$$T^p = T_{\text{sweep}}, \quad \text{at } Y = d_c + d_f + d_m + d_p \quad (4.31)$$

$$T^f = 160^\circ\text{C}, -k^{c,m,p} \frac{dT^{c,m,p}}{dX} = 0, \quad \text{at } X = 0 \quad (4.32)$$

$$T^p = 120^\circ\text{C}, -k^{c,m,f} \frac{dT^{c,m,f}}{dX} = 0, \quad \text{at } X = L \quad (4.33)$$

なお、ここでは省略するが運動量輸送のナビエ-ストークスの式も考慮した。また c 相は多孔質媒体中の流れとしてブリンクマン方程式を設定し透過率 10^{-9} m^2 、空隙率 0.771 とおいた。

以上の保存式を連立し、市販の CFD コード COMSOL Multifisycs®3.5 を使用して図 4.1 の形状のプレート型リアクターにおける詳細な数値計算によって求解した。

物性値、操作条件などのシミュレーション条件はそれぞれ表 4.1, 4.2 に記す。触媒の反応速度パラメータなどは金酸化鉄触媒による反応実験を解析して得た。分離膜は CO_2 選択透過膜とており、その説明は 4.3 に述べる通りである。簡易モデルとの比較の際、 CO_2 の選択性は変えず透過度 R_{CO_2} の変更によって各 κ の値を与えた。

表 4.1 CFD シミュレーションに用いた各物性値

反応速度定数，平衡定数，標準反応エンタルピー			
$k_c=8.041 \times 10^5 \text{exp}(-79849/RT) \text{ m}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ kg-cat}^{-1}$			
$K_{eq}=9.266 \times 10^{-3} \text{exp}(40056/RT) [-]$			
$\Delta H_r^o=-41166 \text{ J mol}^{-1}$			
初期組成			
$y_{0,H2} [-]$	$y_{0,H2O} [-]$	$y_{0,CO2} [-]$	$y_{0,CO} [-]$
0.5563	0.2958	0.0493	0.1099
拡散係数			
$D_{H2} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$D_{H2O} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$D_{CO2} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$D_{CO} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
1.454×10^{-4}	1.412×10^{-4}	8.939×10^{-5}	1.111×10^{-4}
熱伝導度			
$k_{gas} [\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	$k_{cat} [\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	$k_{mem} [\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	
0.1118	2.0	0.271	
その他			
$\mu_{mix} [\text{Pa s}]$	全圧 [Pa]	$C_{p,mix} [\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	$\rho c_0 [\text{kg m}^{-3}]$
1.811×10^{-5}	1.013×10^5	31.55	1200

表 4.2 性能評価に用いた操作条件

$L [\text{m}]$	0.2
$d_c [\text{m}]$	0.0002
$d_f [\text{m}]$	0.0004
$d_m [\text{m}]$	0.0002
$d_p [\text{m}]$	0.0005
$GHSV_{sweep} [\text{h}^{-1}]$	50000
$T_{cat} [^{\circ}\text{C}]$	180
$T_{sweep} [^{\circ}\text{C}]$	120

4.3 高純度水素製造検証のためのシミュレーション条件

緒言に述べたように、水素を燃料電池に用いるためには CO 濃度を 10 ppm 以下に低減する必要がある．ここでは入口ガス(=改質ガス)組成を $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{CO} = 0.5563/0.2958/0.0493/0.1099$ としてこの水素ガスの高純度化を試みた．触媒層側壁面温度 T_{cat} は 180 °C と設定したが、この温度では充填型反応器において平衡制約上 CO 濃度 1240 ppm までの低減が可能となる．

また、触媒による比較として式(4.17b)の形式である銅系触媒の反応速度式を選択した⁸⁾⁹⁾．速度定数および吸着平衡定数は温度依存性があり式(4.34)-(4.37)のようになるその速度パラメータを表 4.3 に示す．その他の条件は前項と同じく表 4.1, 4.2 の値を用いた．

$$k_{503} = k^0 \exp\left(-\frac{E^a}{RT_{503}}\right) \quad (4.34)$$

$$k_c = k_{503} \exp\left(-\frac{E^a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{503}}\right)\right) \quad (4.35)$$

$$K_{i,503}^a = K_i^{a0} \exp\left(-\frac{\Delta H_i^a}{RT_{503}}\right) \quad (4.36)$$

$$K_i^a = K_{i,503}^a \exp\left(-\frac{\Delta H_i^a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{503}}\right)\right) \quad (4.37)$$

表 4.3 式(4.17b)に用いた速度パラメータ

k_0 [mol h ⁻¹ Pa ⁻² g-cat ⁻¹]	1.188
E^a [kJ mol ⁻¹]	36.658
K_{CO}^{a0} [Pa ⁻¹]	2.283×10^{-24}
$K_{\text{H}_2\text{O}}^{a0}$ [Pa ⁻¹]	1.957×10^{-28}
$K_{\text{CO}_2}^{a0}$ [Pa ⁻¹]	5.419×10^{-4}
$K_{\text{H}_2}^{a0}$ [Pa ⁻¹]	2.349×10^{-4}
ΔH_{CO}^a [kJ mol ⁻¹]	-45.996
$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^a$ [kJ mol ⁻¹]	-79.963
$\Delta H_{\text{CO}_2}^a$ [kJ mol ⁻¹]	-16.474
$\Delta H_{\text{H}_2}^a$ [kJ mol ⁻¹]	-13.379

ここで分離膜は前述のように CO₂ 選択透過膜とした．これは移動キャリアとして CO₂ と可逆的に反応するイオン液体を含浸させることで実現している⁷⁾．4.4.3 の高純度水素製造検証では 150 °C 程度の使用を想定して透過度 $R_{\text{CO}_2} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、選択性 $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 200/1$ の値を引用している．CO、H₂O の選択性は CO₂ の 10⁴ 倍とした．

本項におけるシミュレーションの操作条件では、簡易モデルによる解析解は $GHSV =$

991 h⁻¹でCO濃度10 ppmとなっており、CFD計算においても991 h⁻¹程度で達成可能と考えられる。

4.4 結果と考察

4.4.1 可逆一次反応系

プレート型マイクロメンブレンリアクターの特性を把握するために、解析解が得られる可逆一次反応系において検討を行った。式(4.12), (4.13a), (4.13b)の解析解として得られた x_A と M_B の関係を図4.2に示す。ここで M_B は供給速度も含めた生成物Bの生成速度と膜透過速度の比であり、各相Pにおける成分iの出口モル流量 $F_{i,out}^P$ を用いて物質収支から次式で定義できる。

$$M_i = \frac{(F_{i,out}^P)}{(F_{i,out}^P) + (F_{i,out}^f)} \quad (4.38)$$

図より $\kappa < 0.1$ においては、反応率 x_A が1.0に近づくまで M_B は0.2以下で膜分離による効果がほとんど反映されないといえる。一方、 $\kappa > 10$ では $x_A > 0.5$ で90%以上のBを分離できており、低反応率においても反応生成物Bを分離できることがわかる。例えば後者の場合、同一の流路形状で式(4.11)中の透過係数 P_B だけが異なるとき、 κ が大きければ大きな空間速度で目標反応率を達成できるということになる。また、これらの傾向は原料にBが含まれている場合($\theta_B > 0$)においてより顕著になることがわかる。

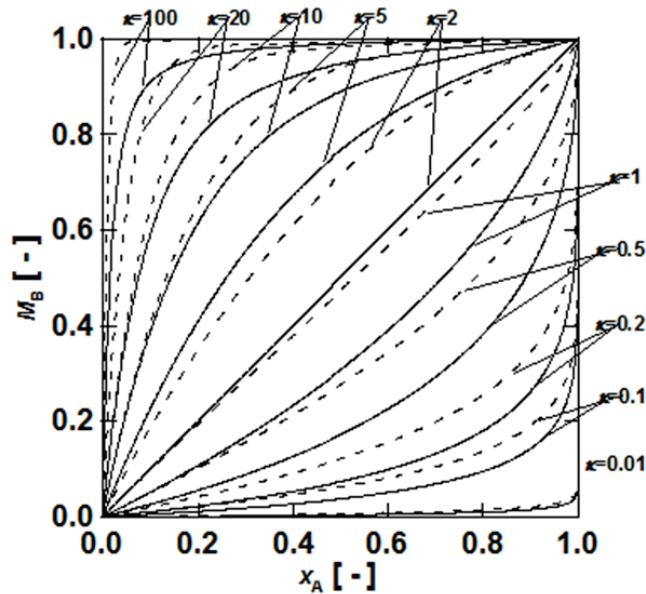


図4.2 x_A と M_B の関係(実線： $\theta_B=0$ ，破線： $\theta_B=3$)

なお，設計の際には式(4.12)を次式の反応率 x_A での表現に直すと便利である．

$$x_A = 1 - \exp(Da^*) \quad (4.39)$$

$$Da^* = \frac{k_c \rho_c}{u_x} X \quad (4.40)$$

次に κ ごとの平衡定数 K_{eq} と触媒量の関係を考える．触媒量の指標として， $K_{eq} = \infty$ ，すなわち正反応のみが起こると仮定した場合に反応率 $x_A = 0.9999$ となる触媒充填型反応器での必要触媒量を分母にとり，ある K_{eq} での反応率 $x_A = 0.9999$ となるプレート型マイクロメンブレンリアクターにおける必要触媒量を分子とした．その関係を図 4.3 に示す．この図では式(4.8)，(4.9)を数値積分することで値を得た．

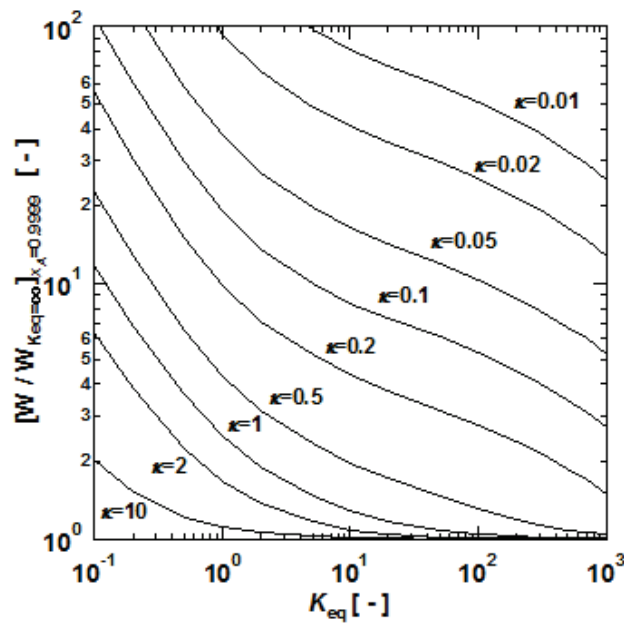


図 4.3 平衡定数 K_{eq} と触媒量の関係

図 4.3 より κ の増加，平衡定数の増加とともに逆反応が抑制されて必要触媒量が減少することがわかる． $\kappa = 10$ の場合では， $K_{eq} = 10$ 程度ではほぼ 1 になり，逆反応の影響は無視できることを示している．また， $\kappa = 10$ では $K_{eq} = 0.1$ の場合でも， $K_{eq} = \infty$ として計算した触媒量の 2 倍程度で 99.99% の反応率が達成できることが示唆されている．平衡定数が大きい場合 ($K_{eq} > 10^2$) は， $\kappa < 10$ でも逆反応の影響を無視できる．これより，低温 CO 変性反応のように平衡定数が大きい場合 (180 °C で $K_{eq} = 384$) は， $\kappa = 1$ 程度の膜性能でも反応率を向上できるといえる．生成した CO_2 により反応が阻害される場合に

においてはCO転化率が小さい場合、平衡定数が小さい場合でも分離膜によるCO₂の分離率が効果的であり、より触媒量の削減効果が大きい。

4.4.2 CO 変性反応における簡易モデルの妥当性検討

CFD シミュレーションによる数値計算を用いてプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計方程式の解析解が妥当であることを検討した。式(4.22), (4.23)の解析解とCFD 計算から得た結果を図4.4に示す。

解析解の得られる簡易モデルとCFD 計算に用いる詳細モデルの比較となるがメンブレンによる生成物分離が有効な $\kappa > 10$ において低反応率から高反応率まで両者はよく一致した。これより、 κ と式(4.23a), (4.23b)から得られる設計方程式はプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計に有効といえる。

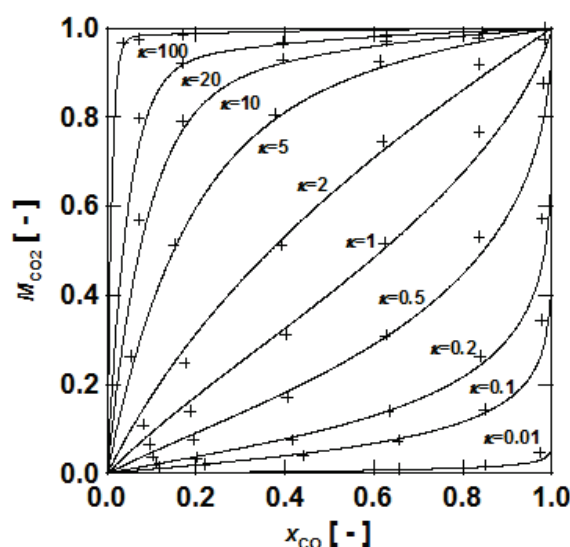


図 4.4 x_{CO} と M_{CO_2} の関係
(平滑線：解析解，キ一(+)：CFD シミュレーション)

また、 $GHSV = 1000 \text{ h}^{-1}$, $\kappa = 1.96$ のときのCFD シミュレーション結果の反応器内温度分布とCO₂濃度分布を図4.5に示す。図4.5(a)によると、反応器全域においてのY方向温度分布は線形勾配を示し、触媒層の温度はX方向で均一となっている。また図4.5(b)の濃度分布をみると、ここでの仮定2を満たしたシミュレーション条件($Pe^* = 0.00327$, $Da = 0.00987$)では、f相のY方向濃度は均一になっており、また透過側のp相のCO₂濃度はスウィープガスにより反応器外にほぼ除去されていることがわかる。

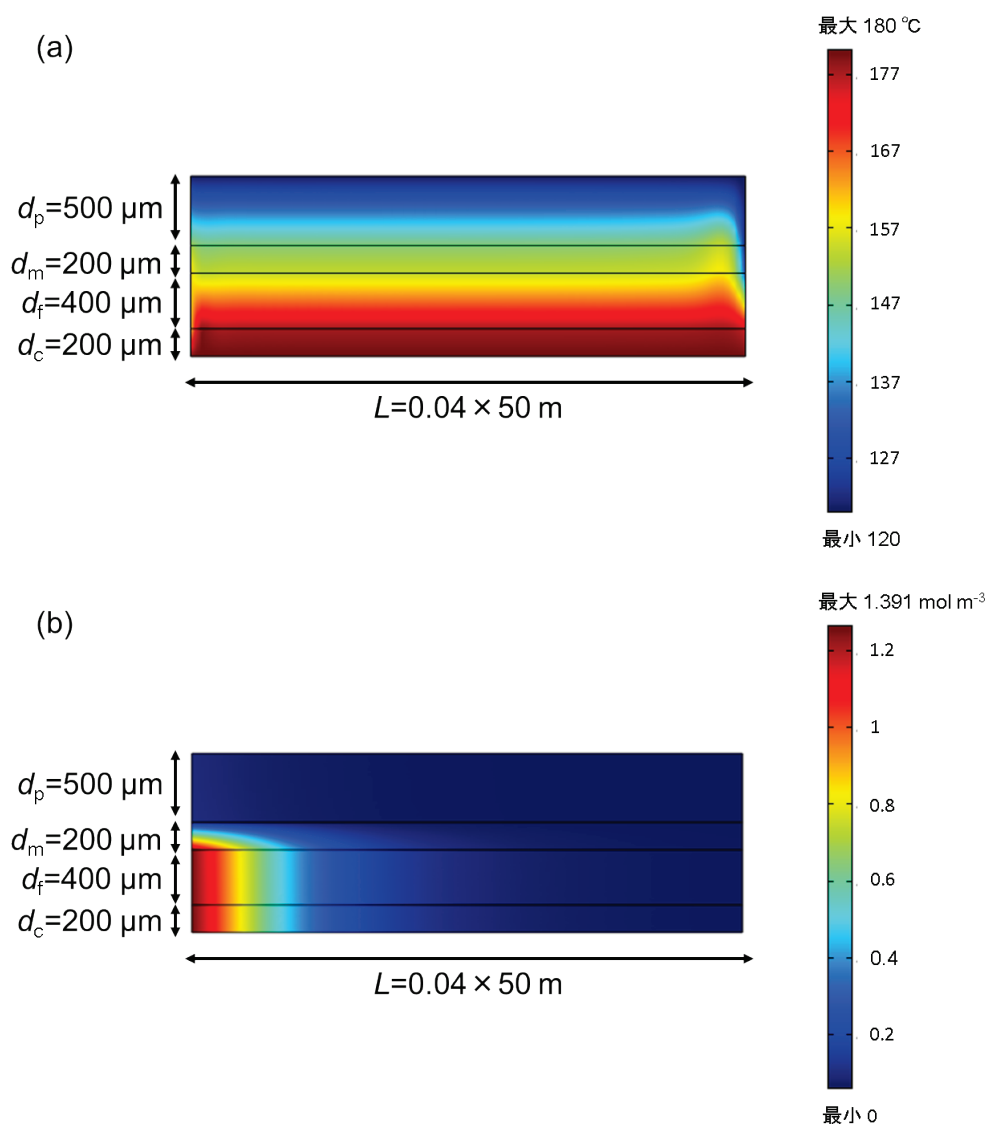
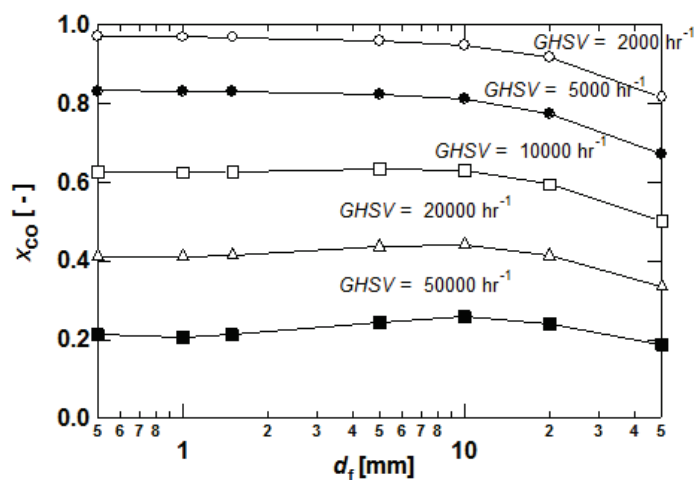


図 4.5 反応器内の各分布(a)温度分布 (b)CO₂ 濃度分布
($GHSV = 1000 \text{ h}^{-1}$, $\kappa = 1.96$, その他の設計変数は表 4.1, 4.2 の値)

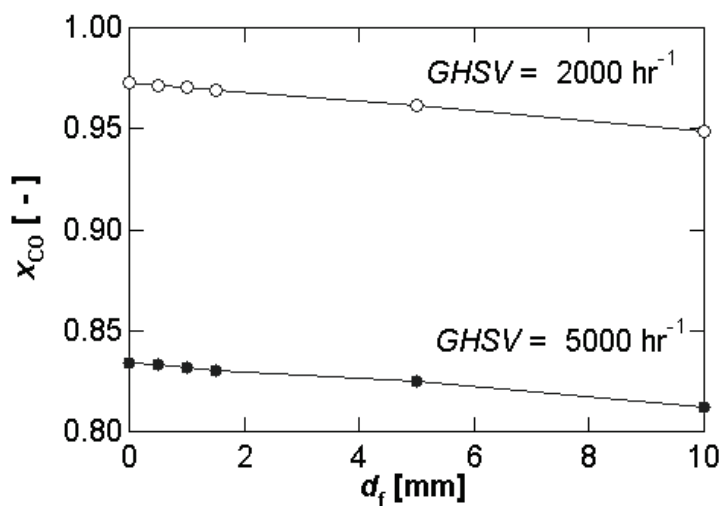
さて、プレート型リアクターとして触媒層と分離膜の間に空隙を設ける場合 Y 方向の拡散速度が十分大きい必要がある。拡散速度が十分に大きい場合は $d_f > 0$ であっても反応率や分離性能が保たれる。この流路幅 d_f と CO 反応率 x_{CO} および空間速度 $GHSV [\text{h}^{-1}]$ の関係を図 4.6 に示す。なお、 $GHSV$ は触媒層の体積に対する空間速度で定義している。図 4.6(b) に注目すると高反応率において x_{CO} は d_f の増加に伴い線形に減少し、 $d_f < 1.5 \text{ mm}$ 程度であれば反応率 x_{CO} は 0.9726 から 0.9704 と大きく低下しないことがわかる。これは反応器にマイクロ流路を使用する場合、触媒充填型反応器とすると圧力損失の高さが問題となるが、プレート型にすることで移動現象拡散時間の短縮に伴い、反応性を大きく落とすことなく圧力損失も低減できる。なお、本項のシミュレーション条件では圧力損

失は数 kPa 程度に収まる。

また、ここでも解析解の式(4.22)を式(4.39)の反応率 x_{CO} についての表現に直すと、プレート型マイクロメンブレンリアクターの設計がしやすい。例えば、 $d_f < 1.5$ mm のように d_f が十分小さい場合、反応ガスが全て f 相に流れるとして線速 u_x を与えたとき、解析解による反応率は $(GHSV, x_{CO}) = (50000 \text{ h}^{-1}, 0.220), (20000 \text{ h}^{-1}, 0.463), (10000 \text{ h}^{-1}, 0.711), (5000 \text{ h}^{-1}, 0.917), (2000 \text{ h}^{-1}, 0.998)$ と CFD シミュレーションの結果をおおよそ説明できしており、簡易モデルでの設計方程式によって操作条件が見積もることが可能である。



(a) $GHSV = 2000$ - 50000 hr^{-1} で比較



(b) 高反応率での傾向

図 4.6 流路幅 d_f が CO 反応率 x_{CO} に与える影響

4.4.3 プレート型マイクロメンブレンリアクターによる高純度水素製造の検討

この反応器を用いて CO 変性反応のみで燃料電池用燃料水素である 10 ppm 以下の CO 濃度を達成できるかを検討した。

まず CO₂ による反応阻害がない触媒(金酸化鉄触媒)を用いる場合について、式(4.17a)の反応速度式、表 4.1 に示す速度パラメータを用いて CFD 計算を行った。表 4.2 で設定した操作条件は現実的な値を設定しており、本項でのシミュレーションでは $200 \text{ h}^{-1} < GHSV < 10000 \text{ h}^{-1}$, $10 < Pe < 37000$, $0.004 < Pe^* < 60$, $0.006 < Da < 0.4$, $GHSV_{\text{sweep}} = 50000 \text{ h}^{-1}$ として各パラメータの値をとる。κ の値を触媒層厚さ d_c の値により変更させて簡易モデルと CFD の比較を行った結果を図 4.7 に示す。

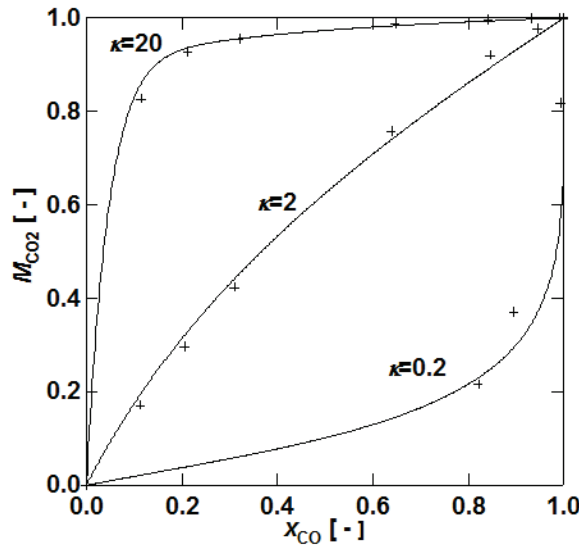


図 4.7 x_{CO} と M_{CO_2} の関係
(平滑線：解析解，キー(+)：CFD シミュレーション)

簡易モデルと CFD 計算による結果はよい一致を示している，したがって，実際の CO 変性条件においても提案した簡易モデルによってプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計が可能といえる。

また， $GHSV$ と CO 濃度の関係を図 4.8 に示す．高 $GHSV$ では分離膜の存在やκの大きさにより CO₂ 濃度は減少するものの CO 濃度の差はほとんどみられない．しかし，低 $GHSV$ では分離膜の有無やκの増加とともに CO 濃度が減少していることが確認できる．分離膜が無い場合，CO 濃度は平衡反応率により約 1000 ppm までしか減少しないが，メンブレンリアクターを用いて CO₂ を分離した場合は， $\kappa = 1.96$ において $GHSV = 200 \text{ h}^{-1}$ で目標の CO 濃度 10 ppm に低減できることがわかった．これらは，CO 濃度 10 ppm を得るための簡易モデルによる解析解の $GHSV = 991 \text{ h}^{-1}$ とおおよそ一致しており，実器における操作ではこの程度での操作になると考えられる。

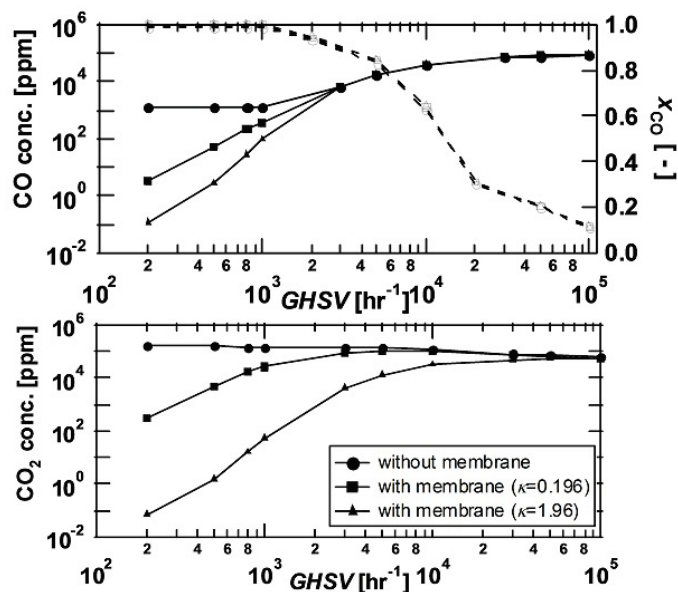


図 4.8 空間速度 $GHSV$ と CO 濃度および CO 反応率 x_{CO} の関係
(CO_2 による反応阻害のない触媒(金酸化鉄触媒))

次に CO_2 によって変性反応が阻害される触媒(銅系触媒)場合について、式(4.17b)の反応速度式と表 4.3 に示す速度パラメータを用いて CFD 計算を行った。

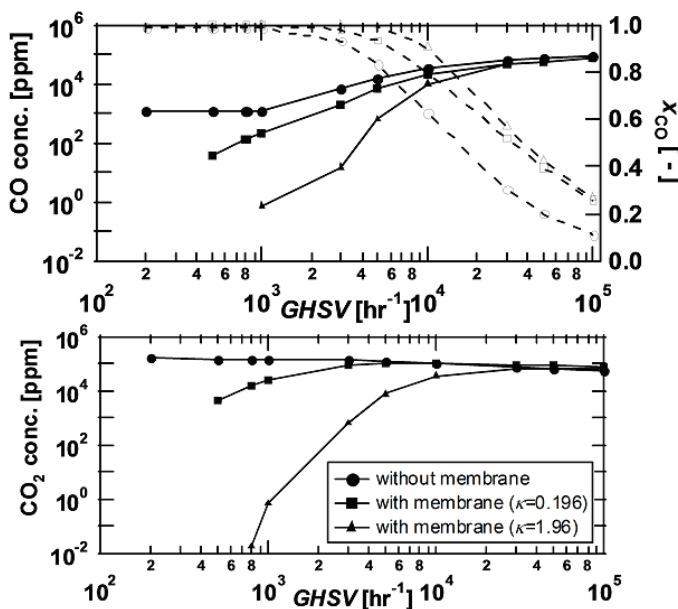


図 4.9 空間速度 $GHSV$ と CO 濃度および CO 反応率 x_{CO} の関係
(CO_2 による反応阻害のある触媒(銅系触媒))

CO₂ による反応阻害がある場合についても概ね反応阻害のない触媒を用いた場合と同様の傾向を示す。しかし、この場合は高 *GHSV* から効果が顕著となった。これは原料ガス（改質ガス）に含まれる CO₂ を分離することで反応初期から阻害反応を抑制し、CO の転化率が向上したためだと考えられる。この場合も $\kappa = 1.96$ において *GHSV* = 800 h⁻¹ で目標の CO 濃度 10 ppm 以下に低減できることがわかった。また、簡易モデルによる解析解では *GHSV* = 991 h⁻¹ で CO 濃度 10 ppm となっており、実器における操作では少なくとも 991 h⁻¹ 以下での操作になると考えられる。

一般に、CO₂ による CO 変性反応の阻害は低温活性触媒において報告されている。低温活性の高い触媒を用いて低温で CO 変性反応を行うと平衡反応率を高められるため、膜の負荷を低減することができる。このような相乗作用から CO 変性反応に対してプレート型メンブレンリアクターは非常に有効といえる。

最後に、水素ステーションの水素需要量に対し、提案反応器で純水素製造を行った場合の反応器サイズを試算した。ここではオンサイト製造を想定し、燃料水素需要年間 150 万 ton, 水素ステーション 8500 箇所として 1 箇所あたりの $2.2 \times 10^6 \text{ Nm}^3$ (=約 180 ton) を生産目標に設定した。これは走行距離 600-800 km の燃料電池車に対し年間 2 万回充填可能な量である。年間 24 時間 330 日運転としたとき、原料を本章のシミュレーション条件と同じく組成 H₂/H₂O/CO₂/CO = 0.5563/0.2958/0.0493/0.1099 の改質ガスとして約 280 Nm³/h が必要となる。触媒層体積基準の空間速度 *GHSV* = 800 h⁻¹ 反応器を壁面厚さ 1 mm, 触媒層厚さ $d_c = 200 \text{ }\mu\text{m}$, 反応側流路幅 $d_f = 400 \text{ }\mu\text{m}$, 分離膜厚さ $d_m = 200 \text{ }\mu\text{m}$, 透過側流路幅 $d_p = 500 \text{ }\mu\text{m}$ をとした場合のマイクロ反応器装置サイズの計算結果を図 4.10 に示す。提案反応器 450 枚程度重ね、1 m³ の立方体としたものを一基とすると 5 基程必要であるとわかった。これは同程度の流量を処理する PSA のサイズと同じかそれ以下で、水素ステーションでの設置も十分可能な大きさと考えられる。

4.5 結言

CO 変性反応について検討し、マイクロ空間における温度分布の均一性と、流れ垂直方向の濃度分布の均一性に注目し、解析解の得られるプレート型マイクロメンブレンリアクターの設計方程式(簡易モデル)を提案した。まず、CFD 計算との比較から簡易モデルで十分な精度でシミュレーションが可能であることを確認した。次に、分離性能のパラメータ(=透過速度/反応速度)を新たに定義することにより、反応率との関係、触媒充填型反応器と比較した必要触媒量との関係を定量的に説明することができることを示した。さらにこの設計概念を CO 変性反応系に拡張し、H₂/H₂O/CO₂/CO = 0.5563/0.2958/0.0493/0.1099, *GHSV* = 800 hr⁻¹ の条件において平衡制約上反応率に不利な高めの反応温度 180 °C でも CO 濃度を 1-10 ppm 以下に低減できること(充填型反応器では 1240 ppm が限度, 10 ppm は 40 °C 以下の平衡転化で達成可)を確認した。また、得ら

れた結果をもとに、提案反応器を用いて改質ガスから年間 180 ton の燃料水素を製造するのに必要なサイズを計算したところ、1 m³ の立方体としたものを一基として 5 基程度で、水素ステーションでの設置に十分対応できることがわかった。以上、マイクロリアクターは、エネルギー製造分野においても、コンパクトかつ高効率なプロセス技術となり得ることが示唆された。

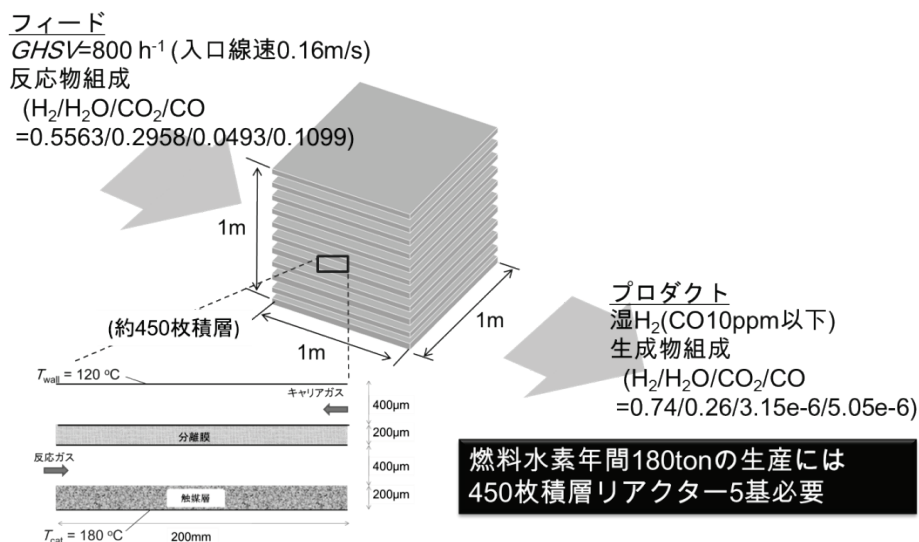


図 4.10 提案反応器を用いて年間需要 180 ton の燃料水素を製造できる規模

文献

- 1) Aoki, N., K. Yube, and K. Mae, *Chem. Eng. J.*, **133**, 105–111 (2007).
- 2) Kudo, S., T. Maki, H. Kono, M. Olea, and K. Mae, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **43**, 63–69(2010).
- 3) Larminie, J., and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained 2nd ed.*, John Wiley & Sons, Ltd. England (2003).
- 4) Song, C., *Catalysis Today*, **77** 17-49 (2002).
- 5) Ghenciu, A.F., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 389-399 (2002).
- 6) Gosiewski, K., and M. Tanczyk, *Catalysis Today*, **176**, 373-382 (2011).
- 7) Shimada, K., K. Kuzushita, E. Kamio, H. Matsuyama, N. Ohmura, S. Nishiyama, K. Mae, T. Maki, K. Fujiwara, S. Terada, T. Umegaki, and O. Okada, *ECS Transactions*, **17**, 589-598 (2009).
- 8) Mendes, D., V. Chibante, A. Mendes, L. and M. Madeira, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 11269-11279 (2010).
- 9) Mendes, D., S. Sa, S. Tosti, J. M. Sousa, L. M. Maderia, and A. Mendes, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 2356-2367 (2011).

第 5 章 気液スラグ流の物質移動速度を制御する操作パラメータの検討

5.1 緒言

前章まででマイクロ流路での混合，伝熱，反応，と各種操作の装置設計指針を提示してきた．本章では分離に相当する気液吸収操作を取り上げる．緒論でも述べたように近年マイクロ流路内でスラグ流を用いた物質移動操作が注目されており，気相中の特定の成分を除去する分離操作のみならず，液液二相系での抽出操作やスラグ自体を微小反応場とする反応操作との組み合わせが成されている¹⁾⁴⁾．実際に吸収装置を設計する場合設計条件から物質性能を推算できることが望ましい．そのような研究も取り組まれているものの，使われた実験装置に特化したもので例えば流路サイズや流体物性まで考慮して，装置設計を目的に所望の物質移動性能が得られる操作条件を提示できる推算式の研究例は少ない⁵⁾⁶⁾．

本章では，微小流路における気液スラグ流を用いて効率的に物質移動操作を行うための操作法の指針を示すことを目的とした．特に，既往の研究⁷⁾で課題とされる流路材質の違いによる物質性能の評価を試みた．ガラスなどの親水性流路は疎水性流路よりも吸収速度が大きくなる．これは親水性材質の流路表面に生じる液膜によると考えられており，この液膜部分を含めた物質移動係数を評価する必要がある．

本研究では，二酸化炭素と水酸化ナトリウム水溶液を用いて微小流路中にスラグ流を形成させ，物質移動律速条件の下で吸収実験を流路材質や気液物性を変えて行った．そのデータをもとに，気液物性の影響の評価については無次元数を用いた実験式を提案して物質移動係数の推算を行った．また，親水性流路で生じる液膜の影響については液膜がスラグに流入・流出するモデルを作成し，CFD によるシミュレーションを行うことで液膜による物質移動の促進効果を評価した．また，物質移動の促進に寄与するパラメータについて評価をおこない，スラグ内部の速度分布や濃度分布について検討を行った．

5.2 気液スラグ流による化学吸収実験

5.2.1 実験装置

実験は全て室温，大気圧のもとで行った．

実験装置の概略を図 5.1 に示す．ユニオン・ティーに管を接続した流路を用いた．ユニオン・ティー（Swagelok(株)）は，SUS 製のものを使用した．図 5.2 に示すように，三方向とも同じ構造をしており，その内径を d_T とする．出口流路には，内径 d ，長さ L の PTFE チューブ（ジーエルサイエンス(株)），ガラス管（高尾製作所(株)），SUS 管（ジーエルサイエンス(株)）を用いた．

ユニオン・ティーの二方向に入口流路として PTFE チューブを接続し，一方には気相として高圧ボンベから純二酸化炭素を供給し，他方には液を供給した．供給する気相体積流量 v_G は，実流量をフローメーター（ADM1000，ジーエルサイエンス(株)）で測定し，マスフローコントローラ（MODEL 3660，コフロック(株)）によって制御した．

気相体積流量 v_G は，室温，大気圧での値である．液相体積流量 v_L は，シリンジポンプ（PHD 2000，Harvard Apparatus Inc.）によって制御した．

本研究では，気相体積流量 v_G が液相体積流量 v_L の 1, 2, 3 倍の条件で実験を行った．ボイド率 α ($\alpha = v_G / (v_G + v_L)$) を定義すると， $\alpha = 0.50, 0.67, 0.75$ にそれぞれ相当する．

ユニオン・ティーには 1/8"ユニオン・ティー ($d_T = 2.3 \text{ mm}$ ， $d = 1.59 \text{ mm}$)，1/16"ユニオン・ティー ($d_T = 1.3 \text{ mm}$ ， $d = 1.00 \text{ mm}$)，3mm ユニオン・ティー ($d_T = 2.4 \text{ mm}$ ， $d = 2.00 \text{ mm}$) の 3 種類を用いた．

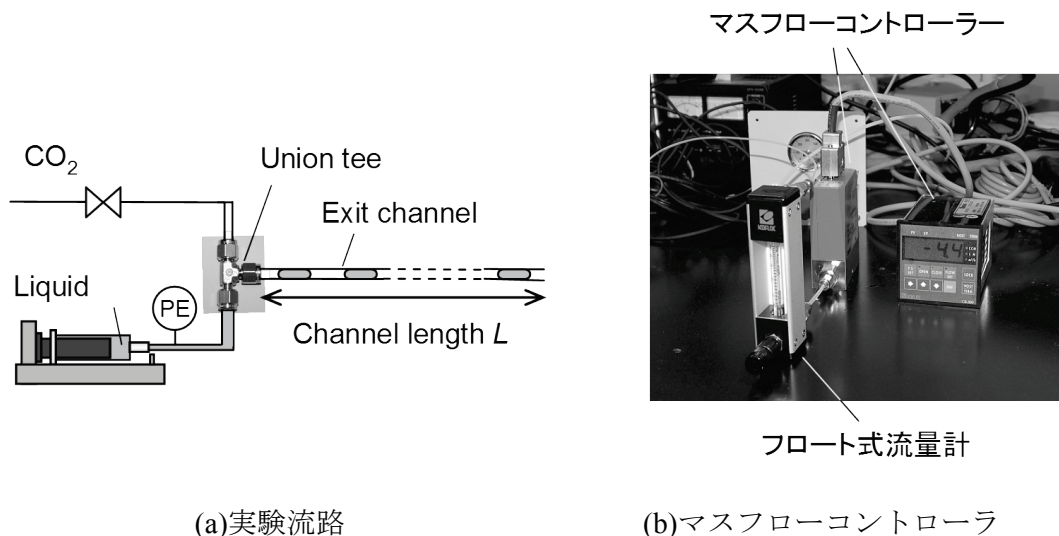


図 5.1 実験装置の概略

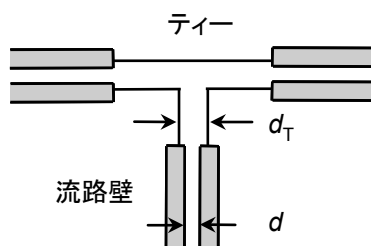


図 5.2 ユニオン・ティー構造の概略

また、圧力センサ（AP-13S, キーエンス(株)）を接続し、出口流路にかかる圧力損失を測定した。出口流路の途中に圧力センサを接続すると、センサの内部で流路径が変化し、スラグの大きさに影響を与えるため、圧力センサの影響が最小限となるよう、ユニオン・ティー近くの液相側入口流路に接続した。圧力センサはアンプ（AP-V80, キーエンス(株)）に接続されており、アンプは測定した圧力をゲージ圧で 0.1 kPa 単位で表示する。

5.2.2 吸収実験

気液スラグ流での物質移動性能を評価するモデル系として、二酸化炭素を塩基性水溶液に吸収する実験を行った。液相には 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用い、スラグ流が規則的に生成する範囲内で気相体積流量 v_G と液相体積流量 v_L を設定した。ボイド率 $\alpha = 0.50, 0.67, 0.75$ のとき、二酸化炭素の水酸化ナトリウムに対するモル流量比はそれぞれ、0.41, 0.82, 1.23 (25 °C) に対応する。出口流路中で液相に吸収された二酸化炭素の量を測定するため、流路出口から液を 2 mL 採取し、0.1 M 塩酸による中和滴定を行った。また、スラグサイズを調べるため、出口流路中の流れをカメラで撮影し、画像を解析した。流動状態の観察と同様に、圧力計の値を記録した。結果の正確性を確保するため、サンプルの採取・滴定と圧力損失の測定は同じ条件で 3 回繰り返し、その平均値を結果として用いた。実験では、気液総流量、流路サイズ、ボイド率、出口流路の長さを変えた実験を行った。また、グリセリンを添加した粘度 45 mPa・s の水酸化ナトリウムを液相に用いて液の粘性による影響を検討した。

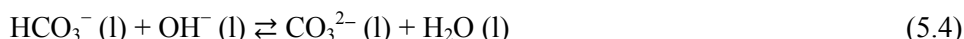
以下、二酸化炭素が水酸化ナトリウム水溶液に溶解するメカニズムを説明する。
二酸化炭素は、まず液相に溶解する。



溶解した二酸化炭素の一部は炭酸となる．



しかし，この反応の 25℃ での平衡定数は 1.7×10^{-3} ⁸⁾であり，著しく左に偏っている．よって，ここでは分子状態の二酸化炭素は全て CO_2 分子であるとする． CO_2 分子は水酸化物イオンと，



のように二段階に反応し，炭酸水素イオン，炭酸イオンが生成する．25℃における反応速度定数はそれぞれ，式(5.3)の正反応が $1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，逆反応が $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ⁹⁾，式(5.4)の正反応が $6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，逆反応が $3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ である¹⁰⁾．また平衡定数はそれぞれ，式(5.3)が $4.4 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，式(5.4)が $4.7 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ である⁸⁾．式(5.3)では平衡定数が大きく，正反応が支配的である．反応速度も大きいため，正反応が不可逆的に進行する．式(5.4)では両方向とも反応速度が大きく，平衡が成立していると考えてよい．

図 5.3 に平衡が成立しているときの，二酸化炭素吸収量に対する， CO_2 分子と各イオン種の濃度を示す．二酸化炭素吸収量が $0.046 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下のとき，吸収された二酸化炭素の 98%以上が CO_3^{2-} として存在する．このとき，吸収された二酸化炭素は全て CO_3^{2-} に変わると近似する．

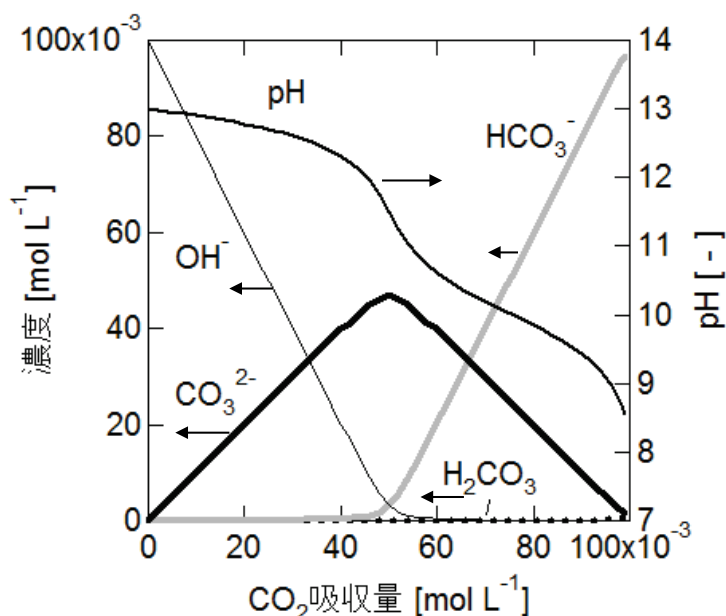
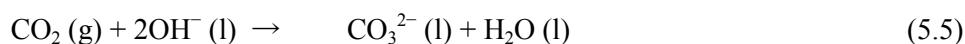


図 5.3 各種分子・イオンの存在量

よって, (5.1), (5.3), (5.4)式をまとめて, 本系で起こる反応は,



と表せる.

二酸化炭素吸収量を測定する滴定は二段階で行い, 第一段階ではフェノールフタレインを, 第二段階ではメチルオレンジを指示薬に用いた. 第一段階および第二段階で消費される塩酸の体積をそれぞれ, w_1 , w_2 [mL]とすると, 吸収量が $0.046 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下の条件では $w_1 > w_2$ であり,

$$2 \text{ mL} \times (\text{CO}_3^{2-}\text{濃度 } [\text{M}]) = w_2 \times 0.1 \text{ M} \quad (5.6)$$

$$2 \text{ mL} \times (\text{OH}^-\text{濃度 } [\text{M}]) = (w_1 - w_2) \times 0.1 \text{ M} \quad (5.7)$$

より, 二酸化炭素吸収量は,

$$\text{二酸化炭素吸収量 } [\text{M}] = w_2 / 20 \quad (5.8)$$

で計算される¹¹⁾.

実験に用いた試薬は以下の通りである.

0.1 M 水酸化ナトリウム溶液 和光純薬工業(株) 容量分析用

0.1 M 塩酸 和光純薬工業(株) 容量分析用

1.0 w/v% フェノールフタレイン エタノール(90)溶液 和光純薬工業(株) 中和滴定用

0.1 w/v% メチルオレンジ溶液 和光純薬工業(株) 中和滴定用

5.2.3 スラグサイズ

出口流路中の流れを撮影した画像を解析し, スラグサイズを求めた. 気相スラグの大きさは物質移動や圧力損失によって変化するため, サイズの検討は液相スラグを対象とした. 各条件でそれぞれ5個程度のスラグを測定し, 平均値をスラグサイズとした.

スラグの形状には流路材質の親水性・疎水性によって図 5.4 に示す二つの場合が考えられる. 液相のスラグが凸になる場合 (図 5.4 (a)) と, 気相のスラグが凸になる場合 (図 5.4 (b)) である. 特に前者の親水性流路の場合, 流路表面は濡れて液膜が存在しており, よく濡れた状態なら気体スラグの周囲は液体によって囲まれることになる. いずれの場合も, 流路中央部での液相スラグの (最長または最短) 長さを l_1 , 流路壁沿いでの (最

短または最長) 長さを l_2 とした。

メニスカスの形状を回転放物面と仮定すると，液相スラグ体積 V_L は，

$$V_L = \pi d^2 (l_1 + l_2) / 8 \quad (5.9)$$

で計算される．ここで，液相スラグの平均長さ l_L を定義し，

$$l_L = V_L / S \quad (5.10a)$$

$$= (l_1 + l_2) / 2 \quad (5.10b)$$

とする． S は流路断面積である．また，メニスカスの面積 A_m は，

$$A_m = \pi d [\{d^2 + (l_1 - l_2)^2\}^{3/2} - d^3 / 8] / 3(l_1 - l_2)^2 \quad (5.11)$$

で計算される．気液界面積 A は，スラグ前後のメニスカスのみと考えると，

$$A = 2A_m \quad (5.12)$$

一方，気相スラグが流路壁沿いの液膜に囲まれているとすると，界面積は気相スラグサイズに依存する．気相スラグの流路壁沿いでの長さを l_3 ，体積を V_G とすると，

$$A = 2A_m + \pi d l_3 \quad (5.13)$$

$$l_3 = V_G / S + (l_1 - l_2) / 2 \quad (5.14)$$

で求まる．

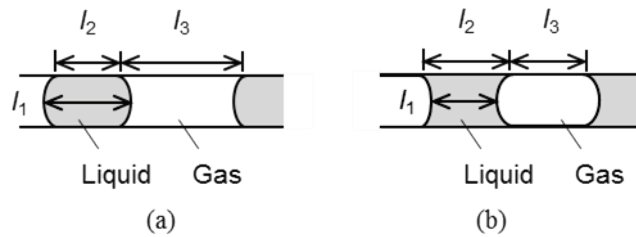


図 5.4 スラグの形状

5.3 モデル

5.3.1 物質移動係数算出のためのスラグ吸収モデル

(a) モデル化の目的

吸収実験の結果から物質移動係数を算出するため気液スラグ流をモデル化した。物質移動係数を得ることで、各実験条件での物質移動性能を定量的に評価・比較できる。

吸収実験では二酸化炭素吸収量が流路長に対して得られる。吸収量は物質移動速度を滞留時間で積分したものである。しかし、ガス吸収により気相スラグの体積が変化するため、滞留時間や線速度も物質移動速度の関数となる。そこで、物質移動と流動のモデルを別個に考えた。物質移動のモデルでは主に二酸化炭素吸収量と滞留時間との関係を扱い、流動のモデルでは主にスラグの流れ方向の座標の時間変化を考えた。吸収量とスラグの座標の時間変化をそれぞれ計算することで、吸収量と流路長の関係が得られ、実験結果のフィッティングが可能になる。

気液スラグ流では、物質移動と流動が相互に影響を及ぼす。例えば、出口流路中での気相の体積は物質移動や圧力損失によって変化し、そのため、流路長と滞留時間の関係は非線形になる。本モデルでは、これらの気液スラグ流に特有の複雑さを考慮にいれ、正確に現象を表せられるようにした。

(b) 仮定

本モデルにおいては、以下のような仮定をおいた。

仮定 1. スラグの合一・消滅はなく、気相・液相スラグはそれぞれ均一な大きさ・形状である。

仮定 2. 各実験条件で出口流路中の液相スラグ体積・形状は一定であり、流路長に依存しない。

仮定 3. 各実験条件で出口流路中の温度は室温で一定である。

仮定 4. 各実験条件で出口流路中の物質移動係数は一定であり、流路長に依存しない。

仮定 5. 圧力損失が流路長に対して線形に増加する。

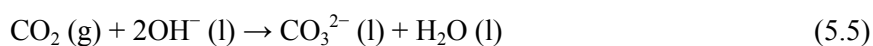
仮定 4 について補足すると、流体と壁面の接触などにより、スラグ内部循環流の効果は出口流路中で変化する可能性がある。循環流に起こる変化は物質移動係数に影響を与えると推測される。これは後述する CFD シミュレーションによるスラグ吸収の様子か

らも示唆された(図 5.10). しかし, 前述のように物質移動係数を求める目的は各実験条件での物質移動性能を示すことであるから, 各実験条件での物質移動係数が一つに定まるようこの仮定をおいた.

また仮定 5 について, 気相スラグの圧力は, 気相スラグの体積や流速と相互に影響を与える. 気液スラグ流での圧力損失と流路長の関係は理論的には不明であるが¹²⁾, 後で示す実験結果からこの仮定は妥当といえる.

(c) 物質移動モデル

二酸化炭素の液相への吸収によって起こる反応は



であるが, これを



と表す. 以後, 各変数の成分を表す添え字には式(5.15)のものをを用いる.

本反応を瞬間反応とみなすと, 成分 A と B の濃度分布は図 5.5 のようになる. 成分 A と B は出会った瞬間に反応によって消費され, 液境膜内の拡散が律速となる. 気相成分は A のみであるため, 気相の物質移動抵抗は考えなくてよい.

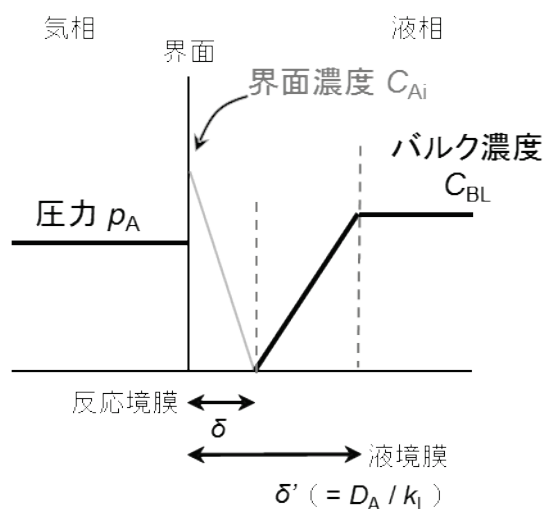


図 5.5 濃度分布の概略

気液界面ではヘンリーの法則が成立するとする．液相の総モル濃度 C_t ($55.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ で一定とする) と二酸化炭素のヘンリー定数 m_H (1.64×10^3 , 25°C) から, 成分 A の界面濃度 C_{Ai} ($= C_t / m_H$) は $0.0338 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とした．

成分 A, B の物質移動流束はそれぞれ,

$$N_A = D_A (C_{Ai} - 0) / \delta \quad (5.16)$$

$$N_B = D_B (C_{BL} - 0) / (\delta' - \delta) \quad (5.17)$$

と表される．ここで, D は水中での拡散係数, C_{BL} は成分 B のバルク濃度, δ は反応境膜厚さ, δ' は液境膜厚さである．拡散係数の値は, $D_A = 1.77 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁽¹³⁾ (20°C) , $D_B = 5.23 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁽¹⁴⁾ (25°C) を用いた．

反応の量論関係から $2N_A = N_B$ より,

$$\delta / \delta' = (1 + D_B C_{BL} / 2D_A C_{Ai})^{-1} \quad (5.18a)$$

$$= (1 + 1 / \xi)^{-1} \quad (5.19b)$$

が導かれる． ξ は, 成分 B の供給濃度 C_{BL0} を用いて

$$\xi \equiv 2D_A C_{Ai} / D_B C_{BL0} \quad (5.20)$$

と表される無次元の定数である．

(5.19b)式を(5.16)式に代入し, $\delta' = D_A / k_L$ (k_L は液境膜物質移動係数) より,

$$N_A = k_L C_{Ai} (1 + C_{BL} / \xi C_{BL0}) \quad (5.21)$$

よって, 成分 B の濃度の時間変化は,

$$dC_{BL} / dt = -2N_A a \quad (5.22a)$$

$$= -2k_L a C_{Ai} (1 + C_{BL} / \xi C_{BL0}) \quad (5.22b)$$

ここで、 a は液相スラグの単位体積あたりの物質移動界面積（比表面積）であり、

$$a = A / V_L \quad (5.23)$$

比表面積 a が定数であるとき式(5.22b)は積分可能であり、

$$C_{BL} = C_{BL0} [(1 + \xi) \exp(-D_B k_{L1} a t / D_A) - \xi] \quad (5.24)$$

と解析的に解が得られる。

また、成分 R の濃度 C_R および気相成分 A の物質質量について以下の量論関係が成り立つ。

$$C_{BL} + 2C_R = C_{BL0} \quad (5.25)$$

$$n_A + C_R V_L = n_{A0} \quad (5.26)$$

ここで、 n_A は気相スラグ一つあたりの成分 A の物質質量、 n_{A0} はその供給量である。仮定で述べたように、液相スラグ体積 V_L は出口流路中で一定とした。

(d) 流動モデル

流動に関する主な変数は以下の式で計算される。

$$dz / dt = U = v_L (V_G + V_L) / S V_L \quad (5.27)$$

$$V_G = n_A R T / p_A \quad (5.28)$$

$$p_A = p_0 + (dp_A / dz) (L - z) \quad (5.29)$$

ここで、 z は流路の流れに沿った軸の座標、 U は線速度、 R は気体定数、 T は温度、 p_A は気相スラグ圧力、 p_0 は大気圧（＝ 1 atm）である。図 5.6 に流動モデルの概略と変数を示す。

式(5.27)の右辺で、液体積流量を液スラグ体積で除した v_L / V_L は単位時間に通過するスラグの個数を表す。座標 z については、隣り合う気相スラグと液相スラグが近似的に同じ座標にあるとして計算を行った。仮定で述べたように、 v_L と V_L は出口流路中で一定とした。また、圧力損失が流路長に対して線形に増加するという仮定と実験結果から、式(5.29)の (dp_A / dz) は定数であり、各流路・流量に対する実験結果からその値を定めた。

式(5.28)は気体の状態方程式であるが、気相スラグ体積 V_G は物質移動と圧力勾配の両方に依存する。さらに、式(5.27)の右辺は V_G を含むため、流路長と滞留時間の関係は非線形であることがわかる。

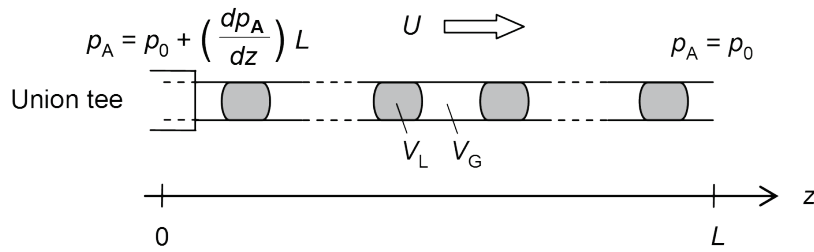


図 5.6 流動に関する変数

(e) 実験結果への適用

物質移動と流動のモデルから、二酸化炭素吸収量 C_R と流路長 L との関係が得られる。

図 5.7 に、実験結果と計算結果の例を示す。実験結果から、 $L = 0$ ($t = 0$) で C_R は 0 ではないことがわかる。これは、二相の衝突直後にユニオン・ティー内で二酸化炭素の吸収がある程度進行するためと考えられる。これをモデルによる計算に反映させるには、 $L = 0$ での C_R の計算値を C_{R0} とし、式(5.20), (5.22b), (5.24)の C_{BL0} を $C_{BL0} - 2C_{R0}$ で置き換えればよい。なお、式(5.25)の C_{BL0} は置き換え不要である。

$$\xi = 2D_A C_{Ai} / \{ (D_B (C_{BL0} - 2C_{R0})) \} \quad (5.30)$$

$$dC_{BL} / dt = -2k_L a C_{Ai} [1 + C_{BL} / \{ \xi (C_{BL0} - 2C_{R0}) \}] \quad (5.31)$$

$$C_{BL} = (C_{BL0} - 2C_{R0}) [(1 + \xi) \exp(-D_B k_L a t / D_A) - \xi] \quad (5.32)$$

ここで、液相中においては成分による拡散速度に大きな差は生まれないことから $D_A = D_B$ という仮定をおいた。

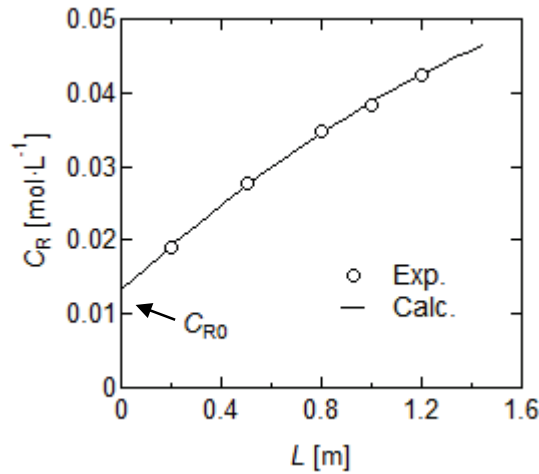


図 5.7 実験結果のフィッティング例

実際の計算は Visual Basic for Applications を用いたプログラムによって行った。まず，物性値と実験条件から定まる値を各変数に代入し，液境膜物質移動係数 k_L と C_{R0} に仮定値を与える。

比表面積 a が定数である場合，式(5.25)，(5.26)，(5.32)より， C_B ， C_R ， n_A が時間 t に対して解析的に得られる。これを式(5.28)に代入し，式(5.27)，(5.29)と連立すると，座標 z と時間 t の関係が差分法により数値的に計算できる。座標 z が流路長 L に一致する時間 t を滞留時間とし，そのときの濃度 C_R を求めると， C_R と L の関係になる。

最適化変数 k_L と C_{R0} の仮定値を変更して反復計算を行い，計算値と実験結果の誤差の二乗和が最小となるよう， k_L と C_{R0} の最適値を決定した。

5.3.2 CFD によるスラグ吸収モデル

(a) モデル化の目的

PTFE のような疎水性流路においては，流路表面に生成する液膜厚さ δ_f を 0 と仮定する。一方，ガラスのような親水性流路の場合は，気液界面に液膜が加わることとなり，さらに液膜部分のガス吸収量を考慮したモデルを作成する必要がある。

このことについて，既往の研究⁷⁾では，物質移動が起こる液相スラグの比表面積 a について，スラグ前後のメニスカスのみとする方法と液相スラグの側面部分も含めた気相スラグの周囲全体が界面積であるとする方法の二通りで物質移動係数 k_L を算出している。その場合の循環頻度指標 $U_{AV} / (d+2l_L)$ と物質移動係数 k_L の関係を図 5.8 に示す。ここで U_{AV} はスラグ流の平均速度， l_L は液スラグの長さである。実験条件が同じ場合には，前者（塗りつぶし）の場合では疎水性流路を用いたときの k_L (PTFE マスターカーブ) と

比較して親水性流路を用いたときの k_L は大きくなり、後者（白抜き）の場合では疎水性流路を用いたときの k_L と比較して親水性流路を用いたときの k_L は小さくなる。これは、液膜部分へのガス吸収によって吸収速度は向上するが、液膜の体積がスラグに体積に比べて極めて小さく、全体のガス吸収量に対する効果がその比表面積に相当しないためと考えられる。また、液膜部分は迅速に平衡吸収量に到達するため、滞留時間に対する吸収量の増加すなわち物質移動速度への寄与も小さいことが示唆されている。

本章では CFD(数値流体力学)により、親水性流路内部でのスラグの挙動を図 5.9 のような液膜流入・流出モデルとしてモデル化をおこない、円管流路内での液膜の存在による物質移動の促進効果について定量的な評価を試みた。

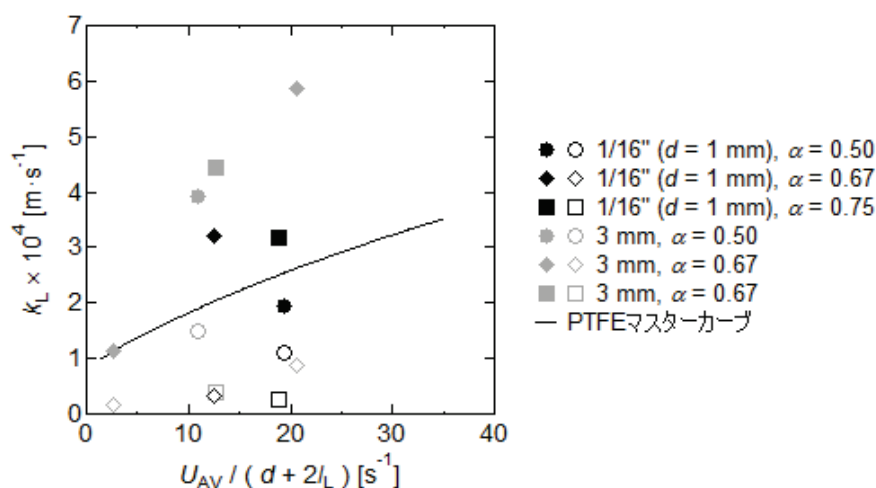


図 5.8 ガラス管での循環頻度指標と物質移動係数の関係
 (凡例の数値は内径 d とボイド率 α)

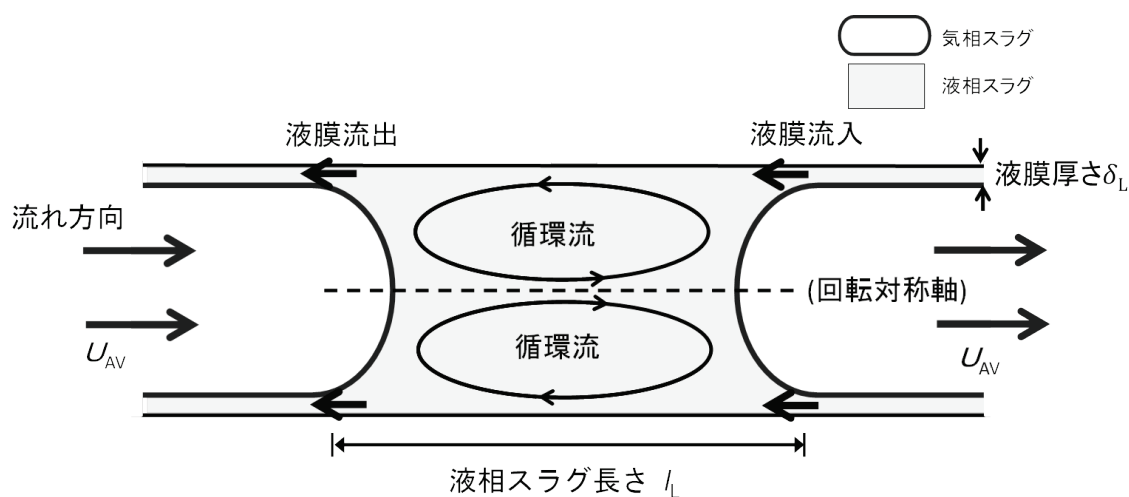


図 5.9 液膜流入・流出モデル

(b) 仮定

本モデルにおいては、以下のような仮定をおいた。

仮定 1. 液膜は液スラグ(長さ l_L)に対し、(相対速度) $= U_{AV}$ で流入・流出する。

実際には、液膜自体は静止し、気液それぞれのスラグが動いている。その線速度を平均流速 U_{AV} で表す。

仮定 2. 流入液膜は溶解平衡に達している。

液膜は気相スラグの側面を通る際に二酸化炭素を吸収する。液膜厚さは管内径に比べて小さいので、比表面積が大きく、かつ液膜内での拡散完結時間が非常に大きいと考えられる。よって、液膜内は平衡吸収量に到達していると仮定した。

仮定 3. 液膜厚さ δ_L は Bretherton の式¹⁵⁾に従う。(ここで Ca はキャピラリー数、 σ は表面張力で $0.0837 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ とした)。

$$\frac{\delta_L}{d} = 0.67Ca^{\frac{2}{3}} \quad (5.33)$$

$$Ca = \frac{\mu U_{AV}}{\sigma} \quad (5.34)$$

(c) シミュレーションと解析

CFD シミュレーションには COMSOL Multiphysics 4.2a(COMSOL AB)を用いた。1つの液相スラグに着目し、液膜が存在する場合としない場合でそれぞれモデルを作成し、シミュレーションを行った。

親水性流路を用いたときに得られたデータをもとに、シミュレーションを行った。シミュレーションからは CO_2 濃度の時間変化が得られる。

スラグ内部の CO_2 濃度には分布が形成されるが、物質移動速度は平均の CO_2 濃度 C を用いて評価した。すなわち濃度変化が平衡濃度 C^* と平均濃度 C の差に比例するとすると以下の式を用いて濃度変化を表すことができる。

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C^* - C) \quad (5.35)$$

この式を変形すると

$$-\ln\left(1 - \frac{C}{C^*}\right) = -k_L a t + Z \quad (5.36)$$

となる．ここで Z は積分定数であり，初期条件として $t=0$ s のとき $C=0$ としているので $Z=0$ である．シミュレーションより得た t と $-\ln(1 - C / C^*)$ の関係を図 5.10 に示す．

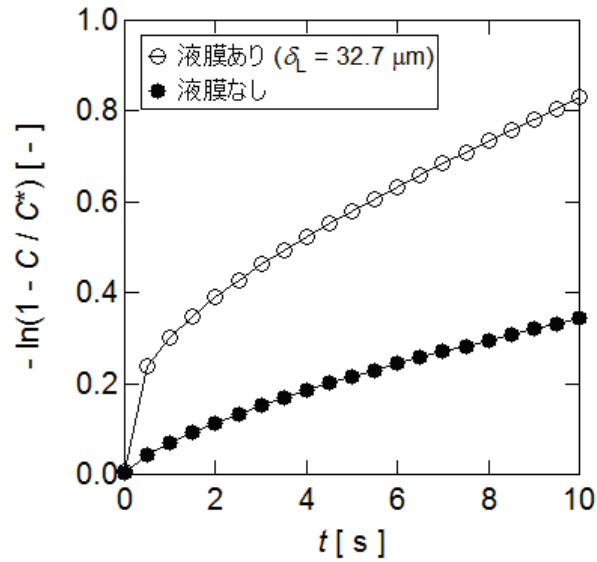


図 5.10 CFD シミュレーションによる t と $-\ln(1 - C / C^*)$ の関係例

式(5.36)から，もし $k_L a = (\text{一定})$ の仮定が成り立つならば， t と $-\ln(1 - C / C^*)$ について傾き $k_L a$ ，切片 Z の線形関係となることがわかる．一方，本章ではすでに 5.3.1 (b) で説明したように，濃度 $C=0$ のようなスラグ吸収の初期では物質移動係数が極端に大きく，その後次第に低下していくという，図 5.10 のシミュレーション結果でも現れた挙動を考慮したうえで，流路中の物質移動係数 $k_L = (\text{一定})$ として解析を進めている．そこで傾きを求めるためのグラフの範囲としては，時間がある程度経過すると液相スラグ内部に CO_2 が十分に吸収されて物質移動が緩やかになり物質移動係数の算出に不向きであることや，特に液膜が存在するときには時間 $t=0$ では $t=0$ 以降のデータと大きく隔たりがあることを考慮して， $t=0.5$ s から $t=4$ s でのグラフの傾きを $k_L a$ とすることにした． a はメニスカス部分の表面積のみと定義すると， k_L を求めることができる．

このようにして、液膜あり・なしそれぞれのモデルでのシミュレーション結果を求める。そして、(液膜ありの k_L)/(液膜なしの k_L) を液膜の存在により液膜の存在による物質移動の促進の度合いを示す指標として促進係数と定義した。そして、前述のスラグ吸収モデルから求めた親水性流路を用いたときの k_L を促進係数で除すことにより、データを補正した。

5.4 結果と考察

5.4.1 無次元数を用いた実験式と補正

(a) 実験式導入の目的

既往の研究⁷⁾では、気液スラグの線速度や液相スラグサイズ、流路内径をパラメータとして含んだ循環頻度指標が物質移動係数の評価に用いられていた。しかし、この指標には液相の粘性や拡散係数などの気液物性がパラメータとして含まれておらず、水以外の物質を用いたときは評価できない。内径 $d = 1.59 \text{ mm}$ の PTFE チューブを流路とした場合について液相の粘性を $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ と $45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ としたときの循環頻度指標と物質移動係数をプロットしたものを図 5.11 に示す。循環頻度指標が同じ値でも粘度 $45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ のデータは粘度 $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ のデータと比較して明らかに物質移動係数は小さい。これは、粘性の増加に伴い拡散係数が減少したためと推測されるが、このような気液物性の影響を考慮した実験式を作成して、物質移動への影響を評価した。

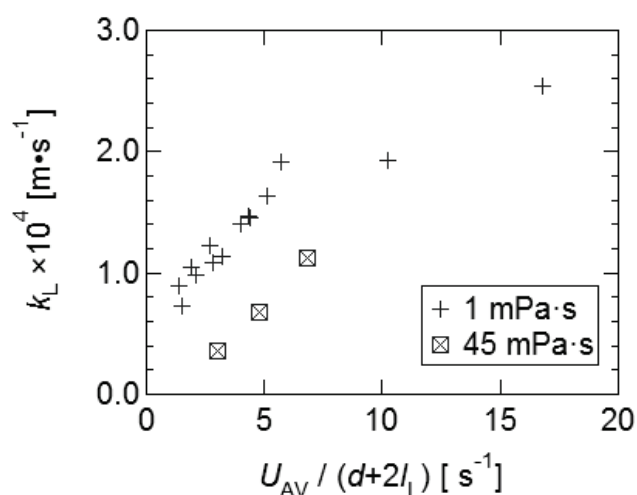


図 5.11 循環頻度指標と物質移動係数の関係（液相粘性で比較）

(b) 実験式の導入方法

実験式を求めるにあたっては、いくつかの無次元数を導入した。具体的には、慣性力と粘性力との比であるレイノルズ数(以下, Re), 対流と拡散による物質流束の比であるペクレ数(以下, Pe^*), 物質移動におけるヌッセルト数に相当するシャーウッド数(以下, Sh)を用いた。本研究でのそれぞれの無次元数の定義は式(5-37-39)のようになる。

$$Re = \frac{\rho_L U_{AV} d}{\mu_L}, \quad Pe^* = \frac{U_{AV} d^2}{l_L D_A}, \quad Sh = \frac{k_L l_L}{D_A} \quad (5.37-39)$$

Sh を Re , Pe^* および粘度の関数として以下の式で表現することを試みた。粘度については、無次元数とするために 25°C の水の粘度 μ_w との比を (μ/μ_w) をパラメータとした。

$$Sh = k Re^n Pe^{*m} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^l \quad (5.40)$$

そして、疎水性の強い PTFE チューブを用いたときの実験データをもとに k, l, m, n をパラメータフィッティングにより決定した。データには、流量やボイド率、流路サイズ、液相の粘性など気液スラグ流における多様な操作条件を変化させて得られたデータを用い、同様の実験方法から得られた既往の文献のデータも用いた。

得られた実験式を以下に示す。

$$Sh = 5618 Re^{1.36} Pe^{*-0.838} (\mu/\mu_w)^{-0.715} \quad (5.41)$$

(c) 実験式によるデータの評価

5.4.1(b)で決定した実験式を用いて、流路材質に PTFE, SUS, ガラスを用いた場合での実験結果を評価した。結果を図 5.12 に示す。PTFE を用いた場合のデータは概ね直線上にあり、実験式により流路条件、スラグ長さ、流動条件から物質移動係数が推算できることがわかる。また、粘度が異なるデータについてもやはり直線上にあり、物性を変化させた場合についても物質移動係数が推算可能であることを示している。また、流路材質に SUS を用いた場合には、PTFE を用いた場合の実験式に概ね従っているが、式(5.40)の右辺が大きい範囲では k_L に由来する Sh が大きくなる傾向にある。

一方、流路材質にガラスを用いた場合には、全体的に k_L に由来する Sh が大きくなる

傾向にあり，式(5.40)の右边が大きくなるにつれて実験式からのずれがさらに大きくなることがわかる．この原因としては，親水性流路では流路表面に液膜が生じており，これが物質移動を促進させるために k_L が大きくなると考えられる．そして，流路材質が親水性の強いガラスである場合にはほぼ全ての範囲で液膜が生じて促進が起こっており，ガラスに比べて親水性が小さい SUS の場合には式(5.40)の右边が大きい部分でのみ液膜の効果が生じていると考えられる．

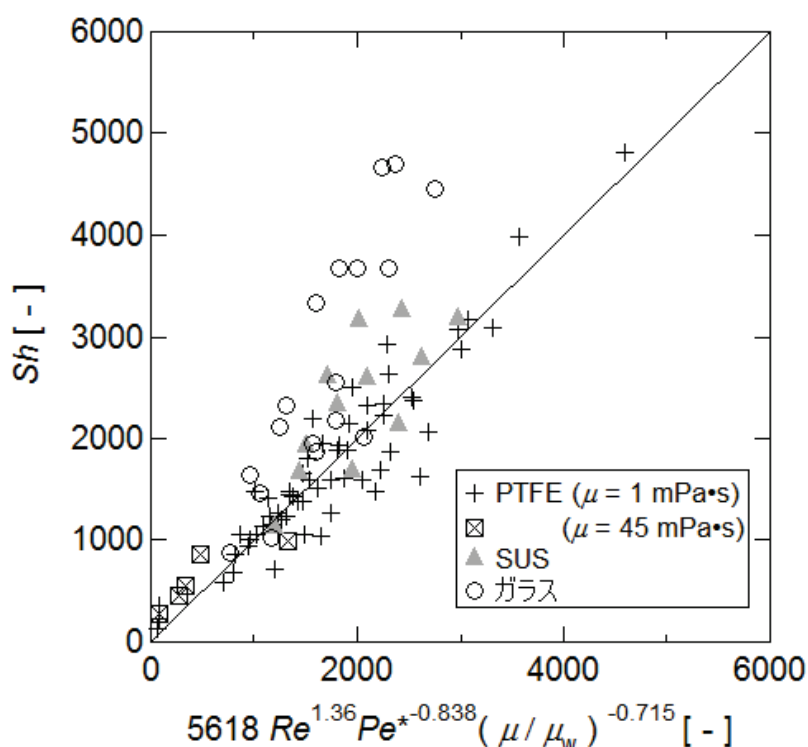


図 5.12 物質移動性能を物性・流動条件で示す相関図

5.4.2 液膜流入流出モデルによる物質移動促進効果の検討

(a) 液相スラグ内部の速度分布・濃度分布

液膜の有無による液相スラグ内部での液の速度分布の差について CFD シミュレーションにより検討した．結果を図 5.13 に示す．いずれも流路径 $d = 2 \text{ mm}$ のものである．

まず，流量が小さいとき ($v_G = v_L = 6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) は，液膜の有無による速度分布の差はない．一方，高流量条件 ($v_G = v_L = 30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) では，液膜が存在する場合では液相スラグの中心軸と流路表面部分で速度の差が大きく，特に中心軸部分での流れが活発に

なっていることがいえる。

これらのことから、二つのことがいえる。まず、流量が増加することにより液相スラグの内部循環流の速度が大きくなり、スラグ内部の物質の拡散が迅速となることである。これは、既往の研究での実験結果からの考察に合致している。また、液膜が存在することによりスラグ内部の循環がより活発となり、特に高流量条件で液膜による物質移動が促進することである。これは、図 5.12 で式(5.40)の右辺（流量増加で増加）が大きい範囲では k_L に由来する Sh と実験式とのずれが大きくなる傾向にあることに合致している。

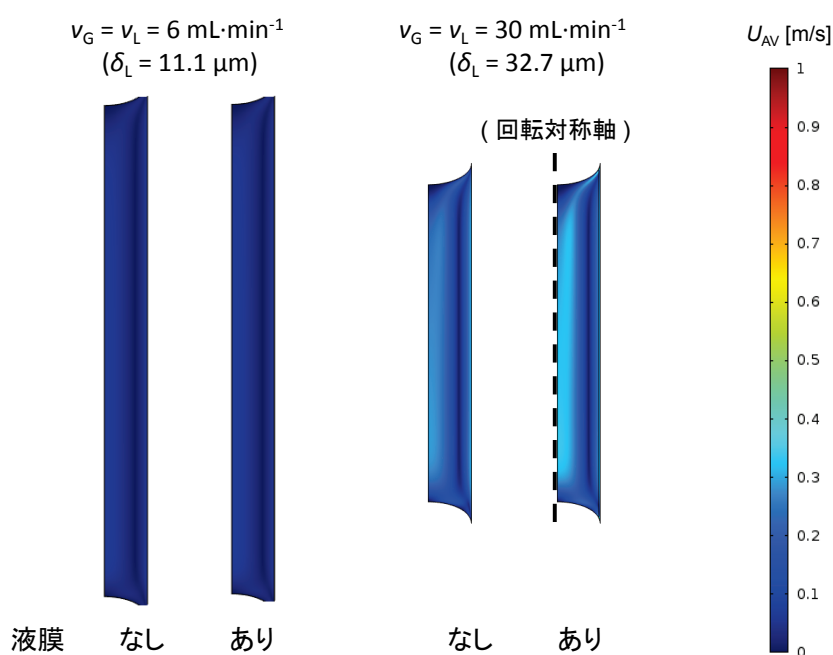


図 5.13 流量や液膜の有無による速度分布の変化
(内部循環流の向きは反時計回り)

同じ条件における液相スラグ内部での濃度分布を、図 5.14 に示す。また、時間経過による変化を調べるため、それぞれのモデルにおける 5 秒後と 10 秒後での濃度分布を示している。液膜が流入することにより循環が促進され、特に中心軸部分の濃度が高くなっていることがわかる、時間経過とともに中心軸部分から半径方向に向かって CO_2 濃度の高い領域が広がっている。また、 CO_2 の拡散が流路表面付近からあまり見られないことから、流路径 2 mm における液相スラグ内での CO_2 の物質移動は対流が支配的であり、その結果速度分布の影響が濃度分布に反映されたと考えられる。

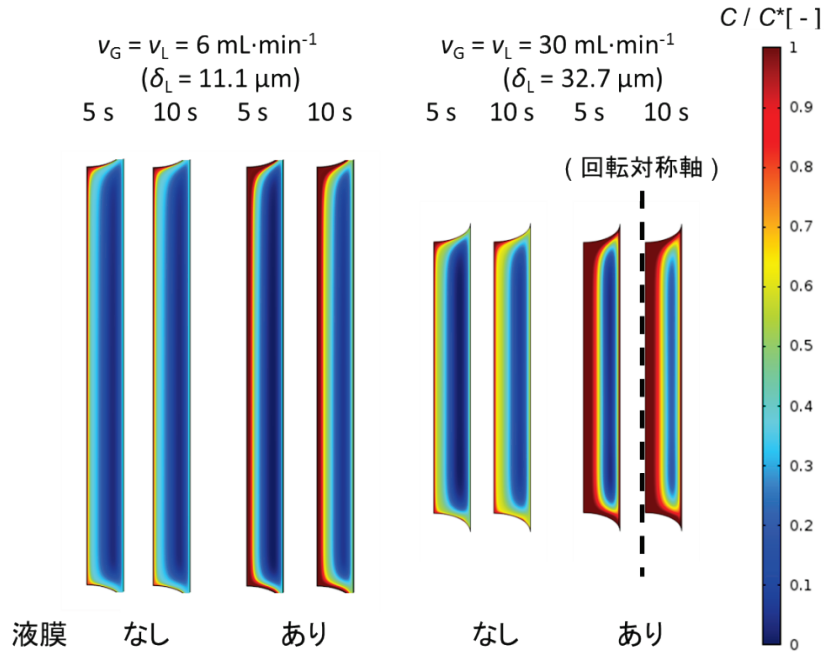


図 5.14 流量や液膜有無，時間経過による濃度分布の変化
(濃度は平衡濃度で規格化)

(b) 促進係数

流路径 $d = 2 \text{ mm}$ の CFD シミュレーション結果から，5.3.2(c)に示した方法により促進係数を計算した．促進係数に対する気液の総流量やボイド率の影響を図 5.15 に示す．

なお，シミュレーションにおけるスラグ長さは同条件における実験値を用いた．
図より総流量が $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下では流量が増えるとともに促進係数が増加するが， $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上の場合ではほぼ一定の傾向となった．この結果は，低流量域では線速度が大きくなると流入する液膜により循環流量が大きくなるが，ある程度高流量になると流入した液膜の大部分がそのまま流出するため促進係数は一定の値（促進係数 = $2.0 \sim 2.5$ ）に漸近しているといえる．

この促進係数を気液物性などの設計条件から予測する試みとして，次の相関式を提案した．

$$(\text{促進係数}) = 1 + k \left(1 - \exp \left(-l' \left(\frac{\delta_L}{d} \right)^{m'} \left(\left(\frac{U_{AV}}{d+2l_L} \right) / \left(\frac{D_A}{l_L^2} \right) \right)^n \right) \right) \quad (5.42a)$$

$$= 1 + k \left(1 - \exp \left(-l Ca^m \left(\left(\frac{U_{AV}}{d+2l_L} \right) / \left(\frac{D_A}{l_L^2} \right) \right)^n \right) \right) \quad (5.42b)$$

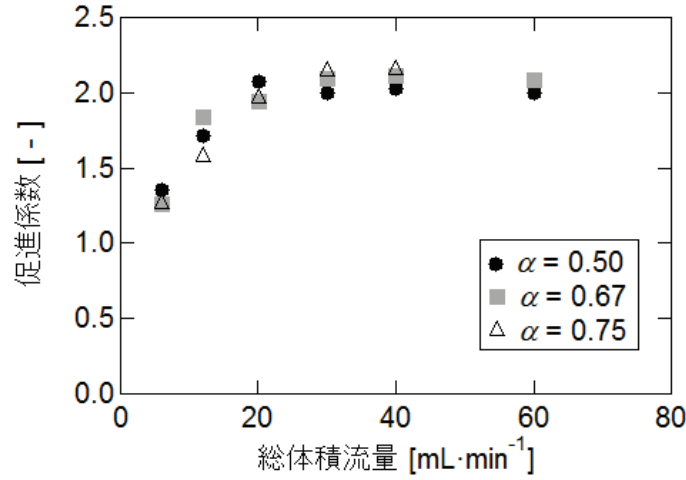


図 5.15 総流量と促進係数の関係

この式は、液膜流入による物質移動の促進の効果が、流路径に対する液膜厚さ、液スラグ内部での内部循環流による混合、そして拡散による混合、の3つの要素に依存するとして表したものである。特に無次元化した液膜厚さ(δ_L / d)は式(5.33)などのキャピラリー数 Ca をパラメータにした液膜の推算式から得られる値で、これは液の物性、および流路壁の物性も考慮していることになり、促進係数の説明としてより一般的だと考えられる。なお、液膜が生じない、流動が生じないなどといった場合は促進効果が現れないため、下限値が1となるように式の形を選んでいる。また、図 5.15 の流速増加に伴い促進係数が漸近するという傾向から、ある値に収束する式としている。

パラメータフィッティングにより変数を決定すると次式のようになる。

$$(\text{促進係数}) = 1 + 1.17 \left(1 - \exp \left(-0.778 Ca^{0.963} \left(\left(\frac{U_{AV}}{d+2l_L} \right) / \left(\frac{D_A}{l_L^2} \right) \right)^{0.587} \right) \right) \quad (5.43)$$

なお、この式では流速の増加によって促進係数が2.27に漸近する。図 5.16 から、提案推算式を用いて操作条件から促進係数が推算できていることがわかる。したがって、この考え方をいれればあらかじめ促進係数を予測することができる。

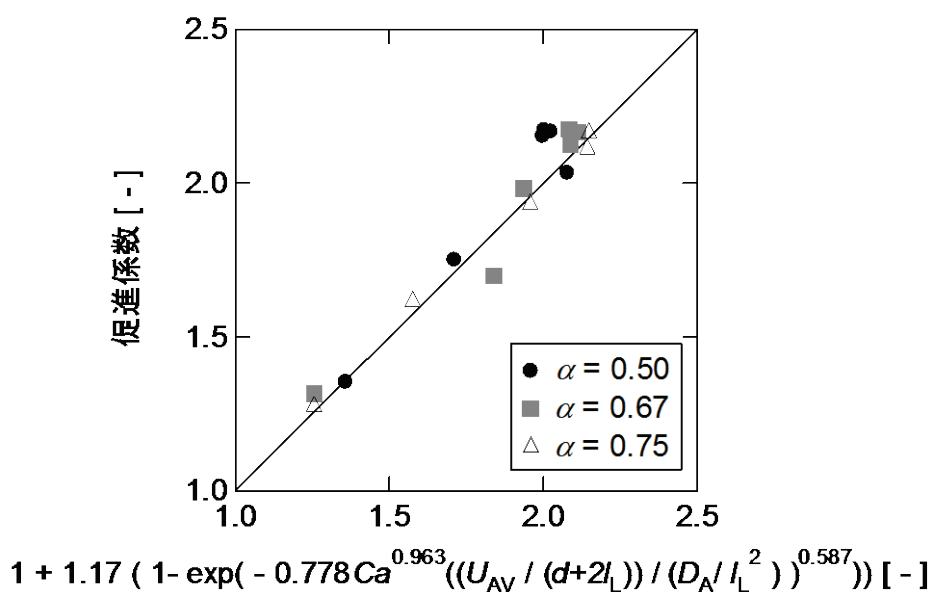


図 5.16 促進係数を物性・流動条件で示す相関図

(c) 促進係数によるデータ補正

5.4.2(b)で求めた促進係数を用いて， ガラス流路の実験データから得られた Sh を補正した．を行うこととした．結果を図 5.17 に示す．

この図から，補正によりデータは概ね実験式の直線に従うことがいえる．このことから，提案した液膜流入流出モデルによる CFD シミュレーションの妥当性が示されたといえる．

以上の議論により，本項までで提示してきた気液スラグ吸収の物質移動性能に関する推算式を使うことで，スラグ吸収装置の設計が可能となる．つまり，ある気液スラグ流の流動状態あるいは操作条件を想定する場合，式(5.41)から疎水性流路，あるいは液膜なしでの物質移動係数が推算され，さらに流路材質として親水性材料を選んだ場合，式(5.43)から液膜の寄与による物質移動の促進係数が求まる．両者を積算することで正味の物質移動係数が予測できる．

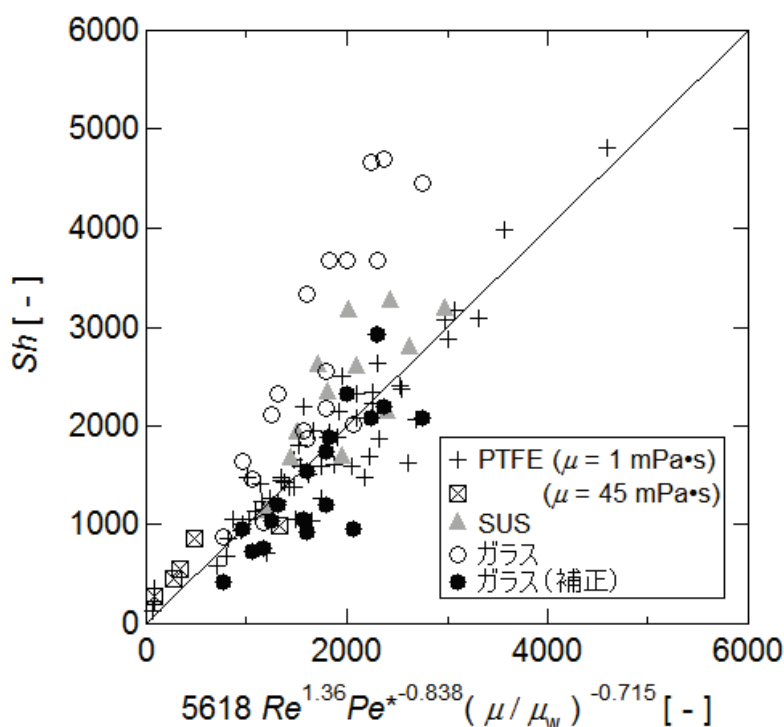


図 5.17 物質移動性能を物性・流動条件で示す相関図

5.5 結言

本章では、これまで気液スラグ流での物質移動性能の評価において取り扱いが困難であった物性の影響や親水性流路の表面に生じる液膜の影響を考慮した物質移動係数を評価するために新たな定式化を試みた。その結果、以下のような知見を得た。

- ・流路表面に生じる液膜存在下の物質移動係数の評価については、CFD シミュレーションにより液膜有無による促進係数を算出し、促進係数が液膜厚さや流路内径に依存していることを明らかにした。
- ・気液物性の影響を評価するために無次元数を用いた実験式を導入した。その結果、疎水性流路では実験式に従い、親水性流路においても前述の促進係数による補正によって実験式に従う結果が得られた。
- ・また、液膜による物質移動促進の要素を考慮することで、促進係数を流路物性、気液物性と関連付け、推算式として提示した。

以上より、微小流路での気液スラグ流において、流路材質によらず目的の物質移動速度を得るための操作条件を任意に決定できる可能性を示した。

文献

- 1) Yasukawa, T., W. Ninomiya, K. Ooyachia, N. Aoki, and K. Mae, *Chem. Eng. J.*, **167** 527–530 (2011).
- 2) Okubo, Y., T. Maki, N. Aoki, T. Hong Khoo, Y. Ohmukai, and K. Mae, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 4070–4077 (2008).
- 3) Qian, D., and A. Lawal, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 7609–7625 (2006).
- 4) Burns, J. R., and C. Ramshaw, *Lab Chip*, **1**, 10–15 (2001).
- 5) Yue, J., L. Luo, Y. Gonthier, G. Chen, and Q. Yuan, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 3697–3708 (2009).
- 6) Kashid, M.N., A. Gupta, A. Renken, L. and Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. J.*, **158**, 233–240 (2010).
- 7) Aoki, N., S. Tanigawa, and K. Mae, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 6536–6543 (2011).
- 8) Endsall, J.; “Carbon dioxide, carbonic acid, and bicarbonate ion: Physical properties and kinetics of interconversion,” CO₂: Chemical, biochemical, and physiological aspects, NASA SP-188. U.S. GPO, 15–27 (1969).
- 9) Welch, M., J. Lifton, and J. Seck, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3351–3356 (1969).
- 10) Schulz, K., U. Riebesell, B. Rost, S. Thoms, and R. Zeebe, *Mar. Chem.*, **100**, 53–65 (2006).
- 11) 舟阪 渡; “工業分析化学概説 [I],” 廣川書店 (1966).
- 12) Kashid, M. N., Agar, and D. W., *Chem. Eng. J.*, 131, 1–17 (2007)
- 13) 橋本 健治, 荻野 文丸; “現代化学工学,” 産業図書 (2001).
- 14) Atkins, P. W.; “アトキンス 物理化学 第2版 (下),” 東京化学同人 (1985).
- 15) Bretherton, F. P.; “The motion of long bubbles in tubes”, *J. Fluid Mech.*, **10**, 166–188 (1961).

総括

以上、マイクロ化学工学体系化への第一歩として、マイクロ化学操作での最も重要な混合及び伝熱に関して、その流路設計法について検討し、所望のマイクロ混合、伝熱操作をするためのデバイスサイズを決定する手法を検討した。また、その応用例の一つとして、触媒とコンパクトなバルク生産用リアクターを組み合わせた高効率改質反応操作、マイクロスラグ流を用いた CO_2 回収操作について詳細な検討を行った。その結果をまとめると、以下ようになる。

まず第 1 章では、マイクロ流路内混合性能に対する衝突・屈曲形状の影響を調べ、その検討結果より高い混合性能が得られる流路を製作、性能試験を行った。実験系は液液二流体を別々に衝突点へと導入し、その後の流路の曲がりによる混合特性を Villiermaux/Duxhman 反応を用いて評価した。混合性能に関わる因子として、衝突角度、衝突後の屈曲までの距離、屈曲の向きの 3 点を取り上げた。実験から、衝突角度は大きいほど、屈曲の向きは二流体のベクトルで張る平面に対して垂直よりも平面内で直角に曲げる方がよいことがわかった。また、屈曲点は衝突による流れの乱れが十分整う助走距離以降に設けることが混合性能の向上に効果的なことも実証した。この結果同一の混合性能を得るためには、直線流路に比べて屈曲流路では低い流量でかつ低圧力損失となることも見出した。これらのことは、実験結果をもとに新たに作製したマイクロ混合流路においても確認済みであり、マイクロ機能流路設計という新たなリアクターデザインの可能性を示した。

第 2 章では、高反応熱を伴う反応系における等温操作のための基本的なマイクロ流路の設計法を提案し、CFD シミュレーションによって提案法の検証を行った。反応器として平板間の流体流れの 2 次元モデルを設定した。流動・物性条件を表す Re 数・ Pr 数と伝熱特性を表す Nu 数とを関係式と反応流体の初期発熱(吸熱)速度から等温操作に必要な設計条件、操作条件が得られる。論文では、伝熱速度ごとの必要な流路幅と線速の関係を等高線図として表した。それによると具体的に、液相発熱反応系では流路幅が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下になると流路幅に反比例して伝熱速度が極端に大きくなること(およそ 10 GW/m^3)や流体線速 1 m/s 程度以内なら伝熱速度が一定に保たれるということがわかった。また、与えた設計条件で指定の温度変化(本研究では 2 K)に抑えた等温操作が可能であることも CFD 計算により確かめた。同様のことを、気相吸熱反応系としてメタン改質反応の場合でも確かめた。すなわち、これまでマイクロ流路では報告例がほとんどなかった気相かつ吸熱の反応系においても等温操作の設計が可能であることを明らかにした。また、同程度の発熱速度を有する気相反応と液相反応の流路を比較したところ、気相反応の方が、流路幅を小さくする必要があることが示された。しかし、気相は液相に比べ粘度が $1/10$ 程度と低いことから線速を増加させることが可能で、同程度の圧力

損失で、同程度の処理能力を有することがわかった。

第3章では、現在想定されているCO₂の回収・液化貯蔵に消費するエネルギーを考慮すると、分離回収したCO₂でメタンの炭酸ガス改質、H₂/CO = 2の条件でFT合成を行う場合は、水蒸気改質による場合と比較してそれほど不利ではないことが熱力学計算から明らかになったので、CO₂を利用したH₂/CO比を制御できるマイクロリアクターの可能性を検討した。具体的には、両壁面にそれぞれ改質触媒とCO変性触媒を別々に設置して改質プロセスにおけるふたつの工程を一体化、さらに両壁面に温度差をつける形式のプレート型リアクターを提案し、上述の実験で算出したNi/アルミナ系触媒による炭酸ガス改質、水蒸気改質の速度解析結果をもとに、CFD計算から、CH₄反応率とH₂/COの関係、CO₂添加による効果を検討した。シミュレーションより、入口ガス組成CH₄/H₂O/CO₂/Ar = 1/5/0/3、反応温度500-800℃、GHSV = 10000 h⁻¹の条件においては、H₂/COが概ね6-40の範囲をとることがわかった。また、入口ガスのArに代わりCO₂を加えるとH₂/COが2.08まで低減できた。これらのことからメタンガスを提案反応器一段にてFT合成用原料に改質できるほか、プレート型マイクロ流路における迅速な物質移動を活かし、改質反応とCO変性反応の反応温度を別々に操作することで高メタン反応率を維持したままH₂/CO比を微調整できることがわかった。また、この条件でFT合成油1000 BPD(barrels per day)に必要な合成ガス製造に必要な装置サイズを算出したところ、必要なCH₄ガス量は年間約4.8×10⁷ Nm³処理と試算され、総リアクター容積が60 m³となり、洋上プラントでの設置などによって未採掘小規模ガス田に対応できることが示唆された。

第4章では、CO変性反応について検討し、マイクロ空間における温度分布の均一性と、流れ垂直方向の濃度分布の均一性に注目し、解析解の得られるプレート型メンブレンリアクターの設計方程式(簡易モデル)を提案した。まず、CFD計算との比較から簡易モデルで十分な精度でシミュレーションが可能なことを確認した。次に、分離性能のパラメータ(=透過速度/反応速度)を新たに定義することにより、反応率との関係、触媒充填型反応器と比較した必要触媒量との関係を定量的に説明することができることを示した。さらにこの設計概念をCO変性反応系に拡張し、H₂/H₂O/CO₂/CO = 0.5563/0.2958/0.0493/0.1099、GHSV=800 hr⁻¹の条件において平衡制約上反応率に不利な高めの反応温度180℃でもCO濃度を1-10 ppm以下に低減できること(充填型反応器では1240 ppmが限度、10 ppmは40℃以下の平衡転化で達成可能)を確認した。また、水素ステーション一箇所の年間水素需要を約180 tonとした場合約5 m³と、水素ステーションでの設置に十分対応できることがわかった。これによりマイクロリアクターは、エネルギー製造分野においても、コンパクトかつ高効率なプロセス技術となり得ることが示唆された。

第5章では分離操作に関する検討を行った。規則的な二相流の一つであるスラグ流におけるNaOHaq-CO₂の化学吸収を微小流路内で行った。この流動状態では比表面積が大

きく，さらに内部循環流により混合・相間物質移動が促進される．本章では疎水性流路において物質移動性能を表す Sh 数の推算式を Re 数・ Pe^* 数の関数として提案した．さらに，CFD 計算を用いた液膜流入流出モデルによる液膜存在下の物質移動促進効果を検討し，その促進係数の推算式を提示するとともに，親水性流路においても同推算式を適用できることを明らかにした．これらのことから，スラグ吸収における設計変数のパラメータを提示し，その有効性を明らかにした．

以上，本論文では，これまで経験的に行ってきたマイクロ混合，伝熱，反応，吸収装置の設計法を確立するとともに，高効率マイクロ気相触媒反応器の形式，操作法を提案し，CFD 計算あるいは実験による検証からその有効性を明らかにした．得られた結果は，これまで高機能製品の製造に多くの効果を示してきたマイクロリアクターが，水素製造などのバルク生産にも十分有効であることが示され，マイクロリアクターが化学産業の多くの分野で利用可能な効果的な装置となり得ることが示唆された．

謝辞

本論文は平成 21 年 4 月から平成 26 年 3 月までの 5 年にかけて、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻環境プロセス工学講座において前 一廣教授のご指導のもとで行った研究成果をまとめたものです。この間、数多くの方にご支援賜りました。ここにお世話になった方々へ感謝の意を述べさせていただきます。

平成 20 年 4 月の学部 4 回生に研究室配属先として環境プロセス工学講座の在籍し、以後博士後期課程修了に至る 6 年間、前 一廣先生には研究活動に関する多大なるご指導を賜りました。また、国内、海外を問わず積極的に成果発表の貴重な機会を与えていただき、論文作成や発表練習の際には事細かにご指摘を賜りました。研究に関する議論の機会では批判的かつ建設的な御指摘をされ、緊張感がありながらもご提案に対する楽しみが入り混じった独特の時間を感じておりました。その何にもとらわれない先生の御経験、御発想からの数々のアドバイスは、ときに厳しく、ときに笑いがあり、研究者としてのみならず人としての教育もしていただきました。常にご多忙で寸暇を惜しみ仕事をされるお姿、それでいて疲れをお見せにならないハツラツさ、そして大胆さと緻密さを兼ね備えられた御思考は、それらを見習うには少し大きすぎる目標ではありますが、あるべき姿として常日頃より身を引き締められております。私の力不足ゆえ、なかなか期日通りに仕上がらない作業も、寛大なお心で我慢強くご対応していただくことがしばしばあり、逆に形になるまで親身に進捗を尋ねられるなど、その懐の深さには低頭するばかりで、指導者としての在り方を垣間見たと感じております。また、社会人生活に向けて、研究者としての姿勢、仕事をするということ、仕事に臨む心の持ち方までご指導いただきました。ここに深甚な万謝の意をささげる次第でございます。

プロセスシステム工学講座教授 長谷部 伸治先生にはお忙しいなか長時間に渡り、本論文をまとめるに当たっての有益かつ適切なお助言を賜りました。マイクロ化学分野の研究において、当講座とは違った視点からのご研究をされ、平素よりまた学会の折にも勝手ながら大変勉強させていただいております。また、本稿審査の際の資料の見せ方に関する御指導は貴重なものでございました。ここに甚大なる謝意を表します。

反応工学講座教授 河瀬 元明先生にはご多忙のなか、本論文の細かなチェックとともに、ご専門とは少し離れるマイクロ化学分野について、より客観的な視点で、核心をついた有難い御指導を賜りました。その際マイクロの本質とは何か、基本的なところから改めて考えさせていただく貴重な機会になりました。ここに甚大なる感謝の意を表します。

プロセスシステム工学講座助教 殿村 修先生には本研究において欠かせないツールである CFD コードの Fluent®及び COMSOL®の使用をお許しいただき、その利用に関しましてご支援いただきました。ここに深く御礼申し上げます。

環境プロセス工学講座准教授 牧 泰輔先生には、身近な立場から本論文の研究に関して多大なるご指導を賜りました。研究に関する些細な質問にも快く応じてくださり、先生の豊富な知識を背景にしたユニークかつ的確なご助言には何度も救われその都度研究を進めていくことができました。また、合間のご雑談は笑いを含む楽しいものでありました。そして、いざというときの実験設備、備品の扱いに関するご支援は非常に有難く、心強いものでした。ここに厚く謝意を申し上げます。

同講座助教 長谷川 功先生には、最も学生に身近な教員として何事にも気さくにご相談に応じていただきました。高圧ガスの扱い方をはじめ、実験機器の使用法を懇切丁寧に御指導いただきました。先生が研究室におられることで安心して実験することができました。心より御礼申し上げます。

元同講座助教で現在は東北大学助教 青木 宣明先生には、書類の書き方、CFD コードの使用法など多岐にわたってご指導いただきました。研究関連のマニュアル作成、情報発信を精力的にされ、当講座を離れられてからも後輩共々それらに助けていただいております。また先生はマイクロリアクターの設計論に関して本論文の前身となる研究に関わっておられ、その成果から研究の進め方を学ばせていただきました。ここに厚く御礼を申し上げます。

環境プロセス工学講座 秘書 岡野 晴子様には、事務手続きでご支援いただきました。お手数おかけすることが多々ございましたが、いつも快くお引き受けいただきました。そのため、集中できる環境で研究に取り組みました。深く感謝申し上げます。

そして苦楽をともにし、長きに渡る私の研究室生活を充実したものにさせていただいた環境プロセス工学講座の皆様には感謝の意を表します。個性豊かな方々であり、単調になりがちな私の生活に刺激を与え思い出深いものとなりました。特に、現在は九州大学助教をされています工藤 真二様には第4章に縁のある4回生特別研究に取り組むに当たり、直接研究のイロハを教えていただき、大学院進学後も何かと気にかけていただきました。誠に感謝しております。また、本論文に関して、第1章について前田 基秀様、第2章について澤田 将志様、第5章について佐藤 和歩様に直接的な御支援を賜りました。加えて、先行的に研究されました皆様、第1章について吉田 篤史様、梅井 良太様、第5章について谷川 伸様の成果は、研究をまとめるにあたり大きな御支援となりました。ここに深く御礼を申し上げます。

このように多くの方々に支えられながら本研究を遂行することができました。影ながら御支援いただいた多数の方々にも深く御礼申し上げます。

最後になりましたが、博士後期課程の進学まで快く許してくださり、経済的な面のみならず精神的な面でも暖かく見守りながら支援していただいた両親に深く深く感謝しております。本当に有難うございました。

本論文に関する著者の発表論文

学術雑誌論文

- 1) Aoki, N., T. Fukuda, N. Maeda, and K. Mae, "Design of Confluence and Bend Geometry for Rapid Mixing in Microchannels", *Chemical Engineering Journal*, **227**(7), 198-202 (2013) 第 1 章に相当
- 2) Fukuda, T., M. Sawada, T. Maki, and K. Mae, "Basic Design Concept of a Microreactor for Isothermal Operation Including Heat Conductivity", *Chemical Engineering & Technology*, **36**(6), 968-974 (2013) 第 2 章に相当
- 3) Fukuda, T., T. Maki, and K. Mae, "Design of plate-type catalytic microreactor with CO₂ permeation membrane for water-gas shift reaction", *Chemical Engineering & Technology*, **35**(7), 1205-1213 (2012) 第 4 章に相当
- 4) Fukuda, T., K. Sato, T. Maki, and K. Mae, "The prediction of volumetric mass transfer coefficient in gas-liquid slug flow with correlation of dimensionless numbers including wall wettability", (in preparation) 第 5 章に相当

国際会議

- 1) Fukuda, T., N. Maeda, N. Aoki, and K. Mae, "Design of Confluence and Bend Geometry for Rapid Mixing in Microchannels", IMRET12, T3-P-09, pp.281-282(2012, Lyon). 第 1 章に相当
- 2) Fukuda, T., T. Maki, and K. Mae, "Microchannel Reactor Concept Combined with Reforming and Water-gas-shift Reaction for Direct Syngas Production from Methane", 244th ACS national meeting, Paper No. ENFL 361 (2012, Philadelphia). 第 3 章に相当
- 3) Fukuda, T., T. Maki, and K. Mae, "Design of membrane reactor with microchannels", IMRET12, T3-P-10, pp.283-284(2012, Lyon). 第 4 章に相当